

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6628399号
(P6628399)

(45) 発行日 令和2年1月8日 (2020. 1. 8)

(24) 登録日 令和1年12月13日 (2019. 12. 13)

(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 M 10/056 (2010. 01)	HO 1 M 10/056	
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06	A
HO 1 M 12/08 (2006. 01)	HO 1 M 12/08	K

請求項の数 37 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2015-183798 (P2015-183798)	(73) 特許権者	390019839
(22) 出願日	平成27年9月17日 (2015. 9. 17)		三星電子株式会社
(65) 公開番号	特開2016-62895 (P2016-62895A)		S a m s u n g E l e c t r o n i c s
(43) 公開日	平成28年4月25日 (2016. 4. 25)		C o . , L t d .
審査請求日	平成30年9月12日 (2018. 9. 12)		大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
(31) 優先権主張番号	10-2014-0125250		129, S a m s u n g - r o , Y e o n
(32) 優先日	平成26年9月19日 (2014. 9. 19)		g t o n g - g u , S u w o n - s i , G
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		y e o n g g i - d o , R e p u b l i c
(31) 優先権主張番号	10-2015-0062013	(74) 代理人	100133400
(32) 優先日	平成27年4月30日 (2015. 4. 30)		弁理士 阿部 達彦
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100154922
			弁理士 崔 允辰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質及びその製造方法、並びにそれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) イオン伝導性ドメイン及び (i i) 構造ドメインを含む共重合体を含み、
前記イオン伝導性ドメインは、複数個のイオン伝導性ユニットを含んだイオン伝導性セグメントを含み、
前記構造ドメインは、複数個の構造ユニットを含んだ構造セグメントを含み、
前記構造ドメインは、前記イオン伝導性ドメインと共有結合を介して結合され、
前記イオン伝導性ドメインに非共有結合を介してカップリングされた高分子ネットワーク相を含む電解質。

【請求項 2】

前記共重合体は、ブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

前記高分子ネットワーク相は、重合性反応基含有化合物の重合生成物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 4】

前記高分子ネットワーク相は、重合性反応基を有する官能性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子の重合生成物、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された 1 以上の架橋性反応基含有化合物の重合生成物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 5】

前記重合性反応基が、エチレン性不飽和結合を含む作用基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、カルボン酸基及びアルデヒド基のうちから選択された１以上であることを特徴とする請求項３に記載の電解質。

【請求項６】

前記重合性反応基含有化合物が、リチウムイオン伝導性モイエティと、親水性モイエティと、のうちから選択された１以上を含むことを特徴とする請求項３に記載の電解質。

【請求項７】

前記重合性反応基を有する官能性モノマーが、

少なくとも炭素 - 炭素二重結合を含む、 $C_5 - C_{30}$ （メタ）アクリル系エステル、炭素 - 炭素二重結合を含むポリ（ $C_3 - C_{30}$ （メタ）アクリレート）、２以上の炭素 - 炭素二重結合を含む $C_4 - C_{30}$ 脂肪族化合物、及び２以上の炭素 - 炭素二重結合を含む芳香族化合物からなる群から選択された１以上であることを特徴とする請求項４に記載の電解質。

10

【請求項８】

前記重合性反応基を有する官能性重合性モノマーが、

ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、１，４-ブタジエン、１，６-ヘキサジエン、アリルアクリレート、アクリル化シンナメート、イソプレン、ブタジエン、クロロブレン、２-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、４-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、１，２-プロピレングリコール（メタ）アクリレート、１，３-プロピレングリコール（メタ）アクリレート、６-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、２-ヒドロキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、２-ヒドロキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、２-（メタ）アクリロイルオキシ酢酸、３-（メタ）アクリロイルオキシプロピオン酸、４-（メタ）アクリロイルオキシブチル酸、イタコン酸、マレイン酸、２-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、３-イソシアネートプロピル（メタ）アクリレート、４-イソシアネートブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンジメタアクリレート、ジエチレングリコールメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート（trimethylol propane trimethacrylate）、トリメチロールプロパントリアクリレート（trimethylol propane triacrylate）、１，３-ブタンジオール（メタ）アクリレート、１，６-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート及びN-ビニルカプロラクタムのうちから選択された一つ以上であることを特徴とする請求項４に記載の電解質。

20

30

【請求項９】

前記重合性反応基を有する官能性重合性モノマーの含量は、前記共重合体１００重量部を基準にして、５～５０重量部であることを特徴とする請求項４に記載の電解質。

【請求項１０】

前記重合性反応基を有する無機粒子の含量は、前記共重合体１００重量部を基準にして、１～４０重量部であることを特徴とする請求項４に記載の電解質。

40

【請求項１１】

前記重合性反応基を有するイオン性液体の含量は、前記共重合体１００重量部を基準にして、５～４０重量部であることを特徴とする請求項４に記載の電解質。

【請求項１２】

前記共重合体におけるイオン伝導性セグメントの前記イオン伝導性ユニットは、非架橋の高分子であることを特徴とする請求項２に記載の電解質。

【請求項１３】

前記共重合体のイオン伝導性セグメントは、イオン伝導性反復単位を含み、前記イオン

50

伝導性反復単位は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート、ポリデシルアクリレート、ポリエチレンビニルアセテート、ポリイミド、ポリアミン、ポリアミド、ポリアルキルカーボネート、ポリニトリル、ポリホスファジン、ポリオレフィン及びポリジエンからなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項14】

SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、ケージ構造のシルセスキオキサン及び金属有機骨格構造体から選択された1種以上の無機粒子がさらに含まれていることを特徴とする請求項2に記載の電解質。

10

【請求項15】

前記重合性反応基を有する無機粒子は、重合性反応基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキオキサン、重合性反応基を有する SiO_2 、重合性反応基を有する TiO_2 、重合性反応基を有する ZnO 、重合性反応基を有する Al_2O_3 、重合性反応基を有する BaTiO_3 及び重合性反応基を有する金属有機骨格構造体から選択された1種以上であることを特徴とする請求項4に記載の電解質。

【請求項16】

前記高分子ネットワーク相は、i) 重合性反応基を有する多官能性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された1以上の重合性反応基含有化合物、並びにii) 一官能性アクリレート及び一官能性メタクリレートモノマーのうちから選択された1以上の一官能性モノマーの反応生成物を含むことを特徴とする請求項2に記載の電解質。

20

【請求項17】

前記一官能性モノマーが、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、エチレンビニルアセテート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘブチルメタクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルアクリレート及び3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルメタクリレートからなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項16に記載の電解質。

30

40

【請求項18】

前記一官能性モノマーの含量が、共重合体100重量部を基準にして、0.1~50重量部であることを特徴とする請求項16に記載の電解質。

【請求項19】

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

50

れた一つ以上の陽イオンと、

i i) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHFCH}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ のうちから選択された少なくとも一つから選択された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以上のイオン性液体をさらに含むことを特徴とする請求項2に記載の電解質。

10

【請求項20】

アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上がさらに含まれることを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項21】

前記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上が、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaSCN 、 NaSO_3CF_3 、 KTFSI 、 NaTFSI 、 $\text{Ba}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ のうちから選択された一つ以上のリチウム塩であることを特徴とする請求項20に記載の電解質。

20

【請求項22】

前記電解質が、

i) ポリスチレン第1ブロック；並びにポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、

i i) ポリスチレン第1ブロック；ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体、

30

i i i) ポリスチレン第1ブロック；並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、

i v) ポリスチレン第1ブロック；トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体、

40

v) ポリスチレン第1ブロック；並びにポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、

v i) ポリスチレン第1ブロック；ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体、

v i i) ポリスチレン第1ブロック；並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル

50

基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンとの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、または

v i i i) ポリスチレン第1ブロック；トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンとの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体を含むことを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項23】

前記構造セグメントは、複数個の構造ユニットを含み、前記構造ユニットは、

i) ポリスチレン、水素化ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリブチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(イソブチルメタクリレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリマレイン酸、ポリマレイン酸無水物、ポリメタクリル酸、ポリ(t e r t - ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(t e r t - ブチルビニルエーテル)、ポリフッ化ビニリデン、ポリジビニルベンゼンのうちから選択された一つ以上、またはi i) 前記i) に掲げる高分子を構成する反復単位を2種以上含む共重合体から得られたものであることを特徴とする請求項2に記載の共重合体を含む電解質。

【請求項24】

前記電解質が、

i) イオン伝導性ユニットを含む高分子ブロックと、構造ユニットを含む高分子ブロックとを含むブロック共重合体、i i) 重合性反応基を有する重合性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、i i i) 重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された一つ以上の重合性反応基含有化合物、及びi v) 重合開始剤を含む組成物に、光または熱を加えて得られた反応生成物を含むことを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項25】

前記電解質のC u K - アルファ特性X線波長1.541 Å に対するX線回折分析に求められるブロック共重合体において、イオン伝導性ドメインを構成する高分子ブロックの鎖間結晶性と係わるピークP_A強度に対する鎖内結晶性と係わるピークP_Bの強度比{ I (P_B) / I (P_A) } が、1.0 ~ 1.3であることを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項26】

液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、高分子イオン性液体及びセパレータのうちから選択された一つ以上をさらに含むことを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項27】

前記液体電解質が、イオン性液体、有機溶媒、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上を含むことを特徴とする請求項26に記載の電解質。

【請求項28】

25 °Cでのイオン伝導度が、 $3.0 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 以上であることを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項29】

25 °Cでの引っ張り強度が、2.0 MPa以上であることを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項30】

インピーダンス測定で得られるナイキストプロットで導き出される、リチウム金属と前記電解質との界面抵抗R_iが、リチウム金属単独に比べ、25 °Cで10%以上低減することを特徴とする請求項2に記載の電解質。

【請求項31】

リチウム金属対比で $0.0\text{ V} \sim 6.0\text{ V}$ の電圧範囲で、酸化電流または還元電流が、 0.05 mA/cm^2 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の電解質。

【請求項 3 2】

(i) イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含む共重合体、(i i) 重合性反応基含有化合物、並びに(i i i) 重合開始剤を含む電解質組成物を得る段階と、

前記電解質組成物に、光または熱を加える段階と、を含み、請求項 1 ~ 3 1 のうちいずれか 1 項に記載の電解質を得て、

前記イオン伝導性ドメインは、複数個のイオン伝導性ユニットを含むイオン伝導性セグメントを含み、

前記構造ドメインは、複数個の構造ユニットを含む構造セグメントを含み、前記イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインは、共有結合を介して結合された電解質の製造方法。

10

【請求項 3 3】

前記重合性反応基含有化合物が、i) 重合性反応基を有する多官能性重合性モノマー、i i) 重合性反応基を有する無機粒子、及び i i i) 重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 3 2 に記載の電解質の製造方法。

【請求項 3 4】

前記電解質組成物に、

i) 一官能性アクリレートモノマー及び一官能性メタクリレートモノマーのうちから選択された一つ以上の一官能性モノマーと、

20

i i) 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一つ以上と、

i i i) 複数の無機粒子と、

i v) アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上と、のうちから選択された少なくとも一つをさらに添加することを特徴とする請求項 3 2 に記載の電解質の製造方法。

【請求項 3 5】

前記光が紫外線であることを特徴とする請求項 3 2 に記載の電解質の製造方法。

【請求項 3 6】

正極、負極、及びそれらの間に介在する請求項 1 ~ 3 1 のうちいずれか 1 項に記載の電解質を含むリチウム二次電池。

30

【請求項 3 7】

前記負極がリチウム金属またはリチウム金属合金電極であり、

前記電解質と正極との間に、液体電解質、ゲル電解質、高分子電解質及び高分子イオン性液体のうちから選択された一つ以上がさらに含まれることを特徴とする請求項 3 6 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】

本発明は、電解質及びその製造方法、並びにそれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

40

【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って、例えば、電気自動車のような多様な分野で使用される。

【0003】

リチウム二次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のため、充放電時、液体電解質との反応性が高くなる。また、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二次電池の寿命及び安定性が低下し、それに対する改善が必要とされる。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

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

【0005】

本発明が解決しようとする他の課題は、前述の電解質を含んでセル性能が改善されたりチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するために、本発明の一態様によって、(i)イオン伝導性ドメイン (ion conductive domain) 及び (ii) 構造ドメイン (structural domain) を含む共重合体を含み、前記イオン伝導性ドメインは、複数個のイオン伝導性ユニットを含んだイオン伝導性セグメントを含み、前記構造ドメインは、複数個の構造ユニットを含んだ構造セグメントを含み、前記構造ドメインは、前記イオン伝導性ドメインと共有結合を形成し、前記イオン伝導性ドメインにカップリングされた高分子ネットワーク相 (polymer network phase) を含む電解質が提供される。

10

【0007】

前記共重合体は、ブロック共重合体とすることができる。

【0008】

前記高分子ネットワーク相は、重合性反応基含有化合物の重合生成物を含み、前記高分子ネットワーク相は、イオン伝導性ドメインに物理的にカップリングされているものとすることができる。

20

【0009】

前記高分子ネットワーク相は、重合性反応基を有する多官能性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子の重合生成物、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された1以上の架橋性反応基含有化合物の重合生成物を含むことができる。

【0010】

前記架橋性反応基は、エチレン性不飽和結合を含む作用基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、カルボン酸基及びアルデヒド基のうちから選択された1以上とすることができる。

【0011】

前記架橋性反応基含有化合物は、リチウムイオン伝導性モイエティと、親水性モイエティと、のうちから選択された1以上を含むことができる。

30

【0012】

前記重合性反応基を有する多官能性モノマーは、

少なくとも炭素 - 炭素二重結合を含む、 $C_5 - C_{30}$ (メタ) アクリル系エステル、炭素 - 炭素二重結合を含むポリ ($C_3 - C_{30}$ (メタ) アクリレート)、2以上の炭素 - 炭素二重結合を含む $C_4 - C_{30}$ 脂肪族化合物、及び2以上の炭素 - 炭素二重結合を含む芳香族化合物からなる群から選択された1以上とすることができる。

【0013】

前記重合性反応基を有する多官能性重合性モノマーは、

ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタジエン、1, 6-ヘキサジエン、アリルアクリレート、アクリル化シンナメート、イソプレン、ブタジエン、クロロブレン、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、エチレングリコール (メタ) アクリレート、1, 2-プロピレングリコール (メタ) アクリレート、1, 3-プロピレングリコール (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、8-ヒドロキシオクチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート、アクリル酸

40

50

、メタクリル酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシ酢酸、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル酸、イタコン酸、マレイン酸、2 - イソシアネートエチル (メタ) アクリレート、3 - イソシアネートプロピル (メタ) アクリレート、4 - イソシアネートブチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、エチレンジメタアクリレート、ジエチレングリコールメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート (trimethylol propane trimethacrylate)、トリメチロールプロパントリアクリレート (trimethylol propane triacrylate)、1, 3 - ブタンジオール (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート及びN - ビニルカプロラクタムのうちから選択された一つ以上とすることができる。

10

【0014】

前記重合性反応基を有する多官能性重合性モノマーの含量は、前記ブロック共重合体100重量部を基準にして、5～50重量部とすることができる。

【0015】

前記重合性反応基を有する無機粒子の含量は、前記ブロック共重合体100重量部を基準にして、1～40重量部とすることができる。

【0016】

前記重合性反応基を有するイオン性液体の含量は、前記ブロック共重合体100重量部を基準にして、5～40重量部とすることができる。

20

【0017】

前記共重合体におけるイオン伝導性セグメントの前記イオン伝導性ユニットは、非架橋の高分子とすることができる。

【0018】

前記共重合体のイオン伝導性セグメントは、イオン伝導性反復単位を含むことができ、前記イオン伝導性反復単位は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリ2 - エチルヘキシルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ2 - エチルヘキシルメタクリレート、ポリデシルアクリレート、ポリエチレンビニルアセテート、ポリイミド、ポリアミン、ポリアミド、ポリアルキルカーボネート、ポリニトリル、ポリホスファジン、ポリオレフィン及びポリジエンからなる群から選択された一つ以上とすることができる。

30

【0019】

前述の電解質は、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、ケージ構造のシルセスキオキサン及び金属有機骨格構造体から選択された1種以上の無機粒子をさらに含むことができる。

【0020】

前記重合性反応基を有する無機粒子は、重合性反応基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキオキサン、重合性反応基を有する SiO_2 、重合性反応基を有する TiO_2 、重合性反応基を有する ZnO 、重合性反応基を有する Al_2O_3 、重合性反応基を有する BaTiO_3 及び重合性反応基を有する金属有機骨格構造体から選択された1種以上とすることができる。

40

【0021】

前記高分子ネットワーク相は、i) 重合性反応基を有する多官能性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された1以上の重合性反応基含有化合物、並びにii) 一官能性アクリレート及び一官能性メタクリレートモノマーのうちから選択された1以上の一官能性モノマーの反応生成物を含むことができる。

【0022】

前記一官能性モノマーは、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリ

50

レート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、エチレンビニルアセテート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルアクリレート及び3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルメタクリレートからなる群から選択された一つ以上とすることができる。

【0023】

前記一官能性モノマーの含量は、共重合体100重量部を基準にして、0.1~50重量部とすることができる。

【0024】

前述の電解質は、

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一つ以上の陽イオンと、

ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHFCH}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ のうちから選択された少なくとも一つから選択された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以上のイオン性液体をさらに含むことができる。

【0025】

前述の電解質は、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上をさらに含むことができる。

【0026】

前記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上は、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaSCN 、 NaSO_3CF_3 、 KTFSI 、 NaTFSI 、 $\text{Ba}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ のうちから選択された一つ以上のリチウム塩とすることができる。

【0027】

10

20

30

40

50

前記電解質は、

i) ポリスチレン第1ブロック；並びにポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、

ii) ポリスチレン第1ブロック；ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体、

iii) ポリスチレン第1ブロック；並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、

iv) ポリスチレン第1ブロック；トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された1つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体、

v) ポリスチレン第1ブロック；並びにポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンとの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、

vi) ポリスチレン第1ブロック；ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体、

vii) ポリスチレン第1ブロック；並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第2ブロック；を含むブロック共重合体、または

viii) ポリスチレン第1ブロック；トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するポリヘドラルオリゴマーシルセスキノキサンの反応生成物と、ポリエチレンオキシドとを含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体を含むことができる。

【0028】

前記構造セグメントは、複数個の構造ユニットを含み、前記構造ユニットは、

i) ポリスチレン、水素化ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリブチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(イソブチルメタクリレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリマレイン酸、ポリマレイン酸無水物、ポリメタクリル酸、ポリ(tert-ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(tert-ブチルビニルエーテル)、ポリフッ化ビニリデン、ポリジビニルベンゼンのうちから選択された一つ以上、またはii) 前記i)に掲げる高分子を構成する反復単位を2種以上含む共重合体から得られたものとすることができる。

【0029】

前記電解質は、i) イオン伝導性ユニットを含む高分子ブロックと、構造ユニットを含む高分子ブロックとを含むブロック共重合体、ii) 重合性反応基を有する重合性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、iii) 重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された一つ以上の重合性反応基含有化合物、及びiv) 重合開始剤を含む組成物

10

20

30

40

50

に、光または熱を加えて得られた反応生成物を含むことができる。

【0030】

前記電解質のCuK-アルファ特性X線波長 1.541 に対するX線回折分析に求められるブロック共重合体において、イオン伝導性ドメインを構成する高分子ブロックの鎖間結晶性と係わるピーク P_A 強度に対する鎖内結晶性と係わるピーク P_B の強度比 $\{I(P_B)/I(P_A)\}$ は、 $1.0 \sim 1.3$ であり得る。

【0031】

前述の電解質は、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) 及びセパレータのうちから選択された一つ以上をさらに含む。

【0032】

前記液体電解質は、イオン性液体、有機溶媒、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上を含むことができる。

【0033】

25 でのイオン伝導度は、 $3.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であり得る。

【0034】

25 での引っ張り強度は、 2.0 MPa 以上であり得る。

【0035】

インピーダンス測定で得られるナイキストプロットで導き出される、リチウム金属と前記電解質との界面抵抗 R_i は、リチウム金属単独に比べ、 25 で 10% 以上低減され得る。

【0036】

リチウム金属対比で $0.0 \text{ V} \sim 6.0 \text{ V}$ の電圧範囲で、酸化電流または還元電流は、 0.05 mA/cm^2 以下であり得る。

【0037】

前記課題を解決するために、本発明の他の態様によって、(i)イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含む共重合体、(ii)重合性反応基含有化合物、及び(iii)重合開始剤を含む電解質組成物を得る段階と、前記電解質組成物に光または熱を加える段階と、を含み、前述の電解質を得て、前記イオン伝導性ドメインは、複数個のイオン伝導性ユニットを含むイオン伝導性セグメントを含み、前記構造ドメインは、複数個の構造ユニットを含む構造セグメントを含み、前記イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインが共有結合された電解質の製造方法が提供される。

【0038】

前記光は紫外線とすることができる。

【0039】

前記課題を解決するために、本発明のさらに他の態様によって、正極、負極、及びそれらの間に介在する前述の電解質を含むリチウム二次電池が提供される。

【0040】

前記負極は、リチウム金属またはリチウム金属合金電極とすることができる。

【0041】

前記電解質と正極との間に、液体電解質、ゲル電解質、高分子電解質及び高分子イオン性液体のうちから選択された一つ以上がさらに含まれてもよい。

【発明の効果】

【0042】

本発明の一具現例による電解質により、イオン伝導度及び機械的物性が改善されるだけでなく、液体電解質に対する安定性が向上する。かような電解質を利用すれば、容量維持率が改善されたりリチウム二次電池を製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1A】一具現例による電解質のブロック共重合体の形成過程を概略的に説明するための図面である。

10

20

30

40

50

【図 1 B】一具現例による電解質のブロック共重合体の形成過程を概略的に説明するための図面である。

【図 2 A】一具現例によるリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 2 B】一具現例によるリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 2 C】一具現例によるリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 2 D】一具現例によるリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 3】他の一具現例によるリチウム二次電池の分解斜視図である。

【図 4】実施例 1 によって製造された電解質に対して、X 線回折分析結果を示した図面である。

【図 5】実施例 2 によって製造された電解質に対して、X 線回折分析結果を示した図面である。

10

【図 6】比較例 1 によって製造された電解質に対して、X 線回折分析結果を示した図面である。

【図 7】実施例 1 によって製造された電解質に対する示差走査熱量計分析結果を示したグラフである。

【図 8】実施例 2 によって製造された電解質に対する示差走査熱量計分析結果を示したグラフである。

【図 9】比較例 1 によって製造された電解質に対する示差走査熱量計分析結果を示したグラフである。

【図 10】製作例 1 によって製造されたリチウム二次電池に対するインピーダンス分析結果を示したグラフである。

20

【図 11】製作例 2 によって製造されたリチウム二次電池に対するインピーダンス分析結果を示したグラフである。

【図 12】比較製作例 1 及び比較製作例 3 によって製造されたリチウム二次電池に対するインピーダンス分析結果を示したグラフである。

【図 13】製作例 1 によって製造されたリチウム二次電池の充放電特性評価結果を示したグラフである。

【図 14】製作例 1 及び製作例 2 によって製造されたリチウム二次電池の充放電特性評価結果を示したグラフである。

【図 15】比較製作例 1 及び比較製作例 3 によって製造されたリチウム二次電池の充放電特性評価結果を示したグラフである。

30

【図 16】実施例 1 及び比較例 1 によって製造された電解質のイオン伝導度を評価した結果を示したグラフである。

【図 17】実施例 1 及び比較例 1 によって製造された電解質の引っ張り強度を評価した結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0044】

添付された各図面を参照しながら、以下、例示的な電解質及びその製造方法、並びに当該電解質を含んだリチウム二次電池についてさらに詳細に説明する。

【0045】

40

(i) イオン伝導性ドメイン (ion conductive domain)、及び (ii) 構造ドメイン (structural domain) を含む共重合体を含み、イオン伝導性ドメインは、複数個のイオン伝導性ユニットを含んだイオン伝導性セグメントを含み、構造ドメインは、複数個の構造ユニットを含んだ構造セグメントを含み、構造ドメインは、イオン伝導性ドメインと共有結合を形成し、イオン伝導性ドメインにカップリングされた高分子ネットワーク相 (polymer network phase) を含む電解質が提供される。

【0046】

イオン伝導性ドメインは、ブロック共重合体のイオン伝導度と係わる領域であり、構造ドメインは、ブロック共重合体の機械的物性と関連する領域である。

【0047】

50

共重合体は、例えば、ブロック共重合体である。

【0048】

高分子ネットワーク相は、重合性反応基含有化合物の反応によって得られたものであり、重合性反応基化合物の重合反応によって得られた生成物を含む。ここで、重合性反応基含有化合物は、共有結合を介して結合される。該高分子ネットワーク相は、イオン伝導性ドメインに、物理的に（非共有結合を介して）カップリングされる。ここで、物理的に結合されるということは、非共有結合、例えば、配位結合、水素結合、またはファンデルワールス力を介して連結されるということの意味する。非共有結合は、例えば、イオンの静電相互作用、イオンと中性分子との静電相互作用、またはイオンと、帯電された分子（charged molecules）との静電相互作用をいう。

10

【0049】

高分子ネットワーク相は、一般的に、少なくとも1つの重合性反応基含有化合物の重合反応を介して製造される。重合性反応基含有化合物としては、重合性反応基を有する多官能性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された一つ以上を有することができる。従って、高分子ネットワーク相は、前述の重合性反応基含有化合物の反応生成物を含む。

【0050】

重合反応基は、重合反応に参加することができる作用基を有する作用基であるならば、いずれも使用可能である。非限定的な例としては、エチレン性不飽和結合を含む作用基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、3員ヘテロ環基（例：エポキシ基（epoxy group）、アジリジン基（aziridine group）、エビスルフィド基（episulfide group））、4員ヘテロ環基（例：オキセタン基（oxetane group）、アゼチジン基（azetidine group）及びチエタン基（thietane group））、カルボン酸基及びアルデヒド基のうちから選択された一つ以上を有することができる。ここで、エチレン性不飽和結合を含む作用基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、アクリルオキシ基（ $O(C=O)CH=CH_2$ ）、メタクリルオキシ基（ $O(C=O)CH=CHCH_3$ ）、メタクリルオキシプロピル基などがあり、エポキシ基の例としては、グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシル基などがある。

20

【0051】

重合性反応基含有化合物は、例えば、リチウムイオン伝導性モイエティと、親水性モイエティとのうちから選択された一つ以上のユニットを含んでもよい。用語「モイエティ」は、分子の一部分である全ての構造的フラグメントをいう。用語「モイエティ」は、モノマー分子の一部を示したり、高分子分子の一部分である高分子ユニットを示したりする。かようなモイエティを含む場合、電解質の製造時、重合性反応基含有化合物の重合反応がイオン伝導性ドメインで進められ、高分子ネットワーク相を含むイオン伝導性ドメインを有する共重合体と、それを含んだ電解質とを形成することができる。

30

【0052】

リチウムイオン伝導性モイエティは、例えば、アルキレンオキシドモイエティがある。アルキレンオキシドモイエティにおいて、酸素は、リチウムと配位結合を形成し、それにより、リチウムの拡散がさらに容易になり、リチウムイオン伝導度を改善することができる。そして、親水性モイエティは、例えば、 $-CH_2CH_2-$ エチレン性不飽和 C_3-C_6 モノカルボン酸、 $-CH_2CH_2-$ エチレン性不飽和 C_4-C_6 ジカルボン酸、及びそのモノエステルまたはモノアミド誘導体から選択される。親水性モイエティは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはイタコン酸、またはそれらの $C_{12}-C_{22}$ アルコールのモノエステルまたはモノアミド、具体的には、アクリル酸及び/またはメタクリル酸から誘導されたモイエティである。または、親水性モイエティは、アミン基またはアミノ基を含む単位体であってもよく、シロキサン基を含むモイエティであってもよい。

40

【0053】

従来技術による電解質は、機械的物性にすぐれる場合には、電解質のイオン伝導度が満足すべきレベルに至ることができなかつた。そして、電解質がイオン伝導度にすぐれる場

50

合には、機械的物性が良好ではなく、改善の余地が多い。従って、かような電解質を利用する場合には、電解質とリチウム金属電極との界面でイオン分布が均一ではなく、デンドライトが容易に形成される。

【0054】

しかし、一具現例による電解質においては、ブロック共重合体のイオン伝導性ドメインが高分子ネットワーク相を含み、機械的物性を改善することができる。そして、イオン伝導性ドメインの、拡張及びリチウムイオン伝導性モイエティを介して、イオン伝導度にすぐれる。そして、ブロック共重合体のイオン伝導性ドメイン内に、有機電解質を含まない場合には、優秀な機械的強度を持続的に維持することができる。

【0055】

また、電極と電解質との界面において、均一なイオン分布が確保されることにより、デンドライト形成を抑制することができる。

【0056】

該電解質は、イオン伝導性ドメインに、高分子ネットワーク相を含み、イオン伝導性ドメインの機械的物性を改善することができる。そして、イオン伝導性ドメインのサイズが増大し、イオン伝導性ドメインをさらに拡張することができ、架橋されたネットワーク相が、エチレンオキシドのようなリチウムイオン伝導性ユニットを含み、イオン伝導度が改善される。そして、該電解質は、液体電解質、例えば、カーボネート系有機溶媒、またはそれを含む液体電解質に対する安定性を確保することができる。また、イオン伝導性ドメインが液体電解質をトラッピングする機能が可能である。

【0057】

一具現例によれば、イオン伝導性反復単位を含む高分子は、非架橋の高分子とすることができる。当該非架橋の高分子は、直鎖高分子、及び分枝された高分子のうちから選択された一つ以上を含む。

【0058】

一具現例による電解質は、イオン伝導性ドメインと、イオン伝導性ドメインに共有結合を介して結合された構造ドメインと、を含み、共重合体の非架橋イオン伝導性セグメントの1以上の末端は、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含む共重合体の構造ドメインに連結される。

【0059】

一具現例による、イオン伝導性ドメインに共有結合を介して結合された構造ドメインを含む共重合体を含んだ電解質は、イオン伝導性反復単位を有する高分子と、構造反復単位を有する高分子との単純ブレンドと異なり、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインの微細相分離が良好に行われ、ナノ構造形成が容易である。その結果、イオン伝導度及び機械的物性が改善されるだけではなく、液体電解質に対する安定性が向上する。かような電解質を利用すれば、容量維持率が改善されたリチウム二次電池を製作することができる。

【0060】

重合性反応基を有する多官能性モノマーは、少なくとも炭素-炭素二重結合を有する $C_5 - C_{30}$ (メタ) アクリル系エステル、炭素-炭素二重結合で改質された $C_5 - C_{30}$ アクリレート (acrylates modified with double bonds)、2以上の二重結合を有する $C_4 - C_{30}$ 不飽和脂肪族化合物、及び2以上の二重結合を有する $C_6 - C_{30}$ 芳香族化合物からなる群から選択された一つ以上である。

【0061】

重合性反応基を有する多官能性重合性モノマーは、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタジエン、1,6-ヘキサジエン、アリルアクリレート、アクリル化シンナメート、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、1,2-プロピ

10

20

30

40

50

レングリコール(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコール(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2ヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ酢酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、3-イソシアネートプロピル(メタ)アクリレート、4-イソシアネートブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンジメタアクリレート、ジエチレングリコールメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート(trimethylol propane trimethacrylate)、トリメチロールプロパントリアクリレート(trimethylol propane triacrylate)、1,3-ブタンジオールメタアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタアクリレート及びN-ビニルカプロラクタムのうちから選択された一つ以上である。

【0062】

重合性反応基を有する多官能性モノマーの含量は、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含む共重合体100重量部を基準にして、5~50重量部、例えば、10~40重量部である。重合性反応基を有する多官能性モノマーの含量が前記範囲であるとき、電解質の機械的物性が低下せず、且つイオン伝導度にすぐれる。

【0063】

重合性反応基を有する無機粒子としては、前述の重合性反応基を有する無機粒子であるならば、いずれも使用可能である。重合性反応基は、無機粒子の表面に付着する。一具現例によれば、複数個の無機粒子は、Ti、Si、Al、Zr、Zn、Sn、B、Sr、Ca、Ba、In及びWのうちから選択された1以上の、酸化物、水酸化物、カーボネート、カルボキシレート、シリケート、アルミノシリケート、カーバイドまたはニトリド、あるいはグラフェンオキシドである。無機粒子としては、SiO₂、ケージ構造のシルセスキオキサン、TiO₂、ZnO、Al₂O₃、BaTiO₃及び金属有機骨格構造体(MOF:metal-organic framework)から選択された1種以上を使用することができる。

【0064】

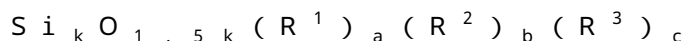
ケージ構造のシルセスキオキサンは、例えば、ポリヘドラルオリゴマーシルセスキオキサン(POSS:polyhedral oligomeric silsesquioxane)とすることができる。かようなPOSSにおいて存在するシリコンは、8個以下、例えば、6個または8個で存在し、シリコンのうち少なくとも一つに重合性反応基が結合される。

【0065】

ケージ構造のシルセスキオキサンは、下記化学式1で表示される化合物とすることができる。

【0066】

(化学式1)



【0067】

前記化学式1で、R¹、R²及びR³のうち少なくとも一つは、重合性反応基であり、重合性反応基ではない残りのR¹-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C₂-C₃₀ヘテロアリール基、置換もしくは非置換のC₄-C₃₀炭素環基、またはシリコン含有作用基である。

【0068】

前記化学式1で、k=a+b+cであり、6≤k≤20である。

【0069】

重合性反応基の非限定的な例としては、エチレン性不飽和結合を含む作用基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボン酸基、エポキシ基及びアルデヒド基のうちから選択された一つ以上を有することができる。重合性反応基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、アクリル基、メタクリル基、アクリルオキシ基 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$)、メタクリルオキシ基 ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$)、メタクリルオキシプロピル基、グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシル基などがある。

【0070】

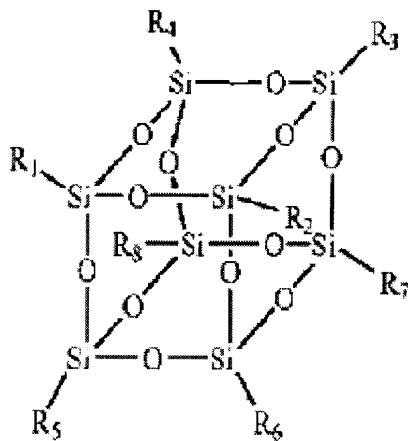
ケージ構造のシルセスキオキサンは、下記化学式 2 で表示される化合物、または下記化学式 3 で表示される化合物とすることができる。

10

【0071】

(化学式 2)

【化 1】



20

【0072】

前記化学式 2 で、 $R_1 - R_8$ のうち少なくとも一つは、重合性反応基であり、

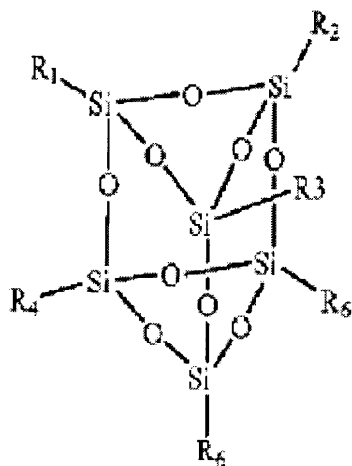
重合性反応基ではない残りの $R_1 - R_8$ は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルコキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルケニル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ アルキニル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ 炭素環基、またはシリコン含有作用基である。

30

【0073】

(化学式 3)

【化 2】



10

【0074】

前記化学式 3 で、 $R_1 - R_6$ のうち少なくとも一つは、重合性反応基であり、

重合性反応基ではない残りの $R_1 - R_6$ 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 $C_2 - C_{30}$ 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、またはシリコン含有作用基である。

20

【0075】

前記化学式 2 において $R_1 - R_8$ のうち少なくとも一つ、及び化学式 3 において $R_1 - R_6$ のうち少なくとも一つは、ビニル基、アリル基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、アクリル基、メタクリル基、アクリルオキシ基 ($O(C=O)CH=CH_2$)、メタクリルオキシ基 ($O(C=O)CH=CHCH_3$)、メタクリルオキシプロピル基、グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシル基である。

【0076】

一具現例によれば、ケージ構造のシルセスキオキサンにおいて $R_1 - R_7$ は、ヘプタイソブチル基であり、 R_8 は、メタクリルオキシプロピル基である。ケージ構造のシルセスキオキサンは、例えば、メタクリルオキシプロピルヘプタイソブチル - t8 - シルセスキオキサンとすることができる。

30

【0077】

重合性反応基を有する無機粒子の含量は、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含むブロック共重合体 100 重量部を基準にして、1 ~ 40 重量部、例えば、5 ~ 20 重量部である。重合性反応基を有する無機粒子の含量が前記範囲であるとき、機械的物性及びイオン伝導性にすぐれる電解質を製造することができる。

【0078】

金属有機骨格構造体は、2 族 ~ 15 族の金属イオン、または 2 族 ~ 15 族の金属イオンクラスターが、有機リガンドとの化学結合で形成された多孔性結晶性化合物である。

40

【0079】

有機リガンドは、配位結合、イオン結合または共有結合のような化学結合が可能な有機基を意味し、例えば、前述の金属イオンと結合することができるサイトが 2 個以上である有機基であるものが金属イオンと結合し、安定した構造体を形成することができる。

【0080】

前記 2 族 ~ 15 族の金属イオンは、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、カドミウム (Cd)、ベリリウム (Be)、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba)、ストロンチウ

50

ム (S r)、鉄 (F e)、マンガン (M n)、クロム (C r)、バナジウム (V)、アルミニウム (A l)、チタン (T i)、ジルコニウム (Z r)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、マグネシウム (M g)、ハフニウム (H f)、ニオブ (N b)、タンタル (T a)、レニウム (R e)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r)、パラジウム (P d)、白金 (P t)、銀 (A g)、スカンジウム (S c)、イットリウム (Y)、インジウム (I n)、タリウム (T l)、シリコン (S i)、ゲルマニウム (G e)、スズ (S n)、鉛 (P b)、ヒ素 (A s)、アンチモン (S b)、ビスマス (B i) のうちから選択された一つ以上であり、有機リガンドは、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸、イミダゾール系化合物、テトラゾール系化合物、1, 2, 3 - トリアゾール化合物、1, 2, 4 - トリアゾール化合物、ピラゾール化合物、芳香族スルホン酸 (sulfonic acid)、芳香族リン酸 (phosphoric acid)、芳香族スルフィン酸 (sulfinic acid)、芳香族ホスフィン酸 (phosphinic acid)、ピピリジン、アミノ基、イミノ基、アミド基、メタンジチオ酸 (a d i t h i o c a r b o x y l i c a c i d) (- C (= S) S H) 基、メタンジチオ酸 (a d i t h i o c a r b o x y l i c a c i d) 陰イオン (- C (= S) S ⁻)、ピリジン基、ピラジン基のうちから選択された一つ以上の作用基を有する化合物のうちから選択された一つ以上に由来する基である。

10

【 0 0 8 1 】

前述の芳香族ジカルボン酸または芳香族トリカルボン酸としては、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ターフェニル (t e r p h e n y l) ジカルボン酸などを挙げることができる。

20

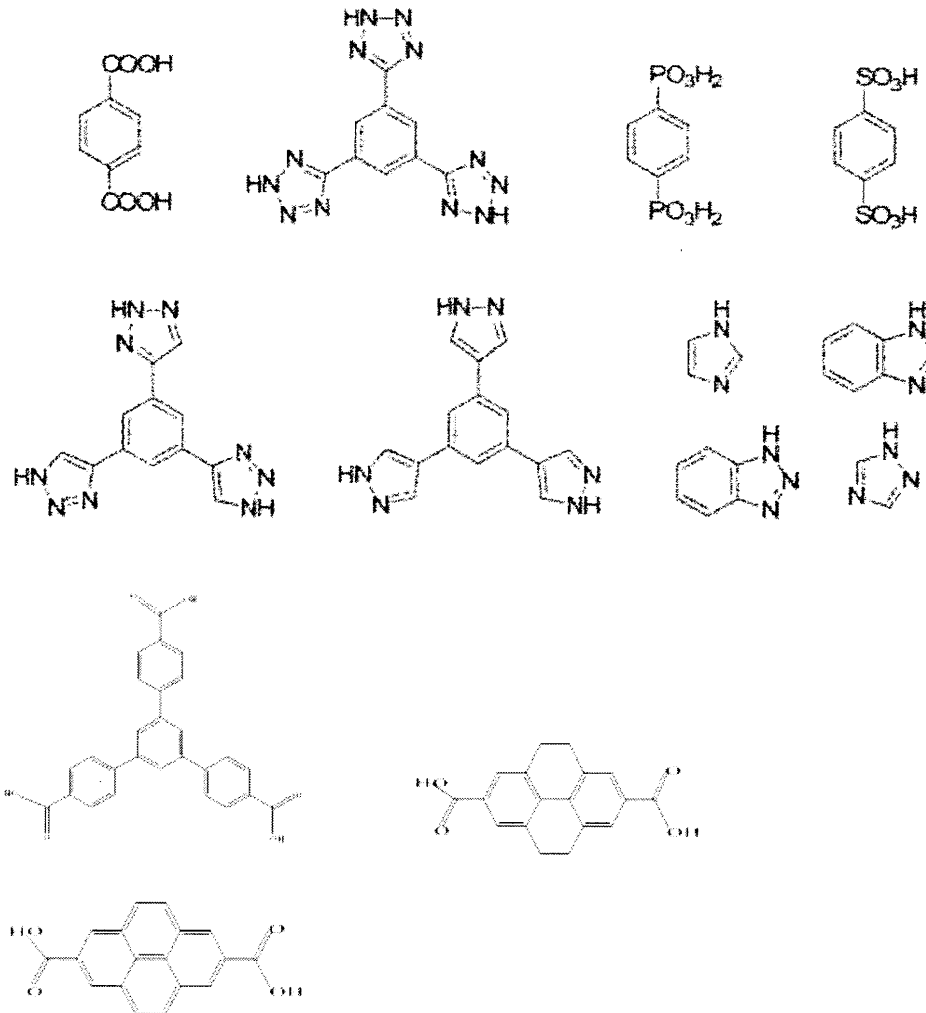
【 0 0 8 2 】

前述の有機リガンドは、具体的には、下記化学式 4 で表示される化合物に由来する基とすることができる。

【 0 0 8 3 】

(化学式 4)

【化3】



10

20

【0084】

30

金属有機骨格構造体は、例えば、 $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ 6、 $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})$ {bpy = 4, 4'-ピピリジン}、 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3$ (Zn-テレフタル酸-MOF、Zn-MOF) または $\text{Al}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}$ を有することができる。

【0085】

重合性反応基を有するイオン性液体としては、重合反応に参加することができる作用基を有したイオン性液体であるならば、いずれも使用可能である。

【0086】

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、液状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一つ以上の陽イオンと、ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、(

40

50

$\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ 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を有する。

【0087】

前記陽イオンは、重合性反応基を有することができる。

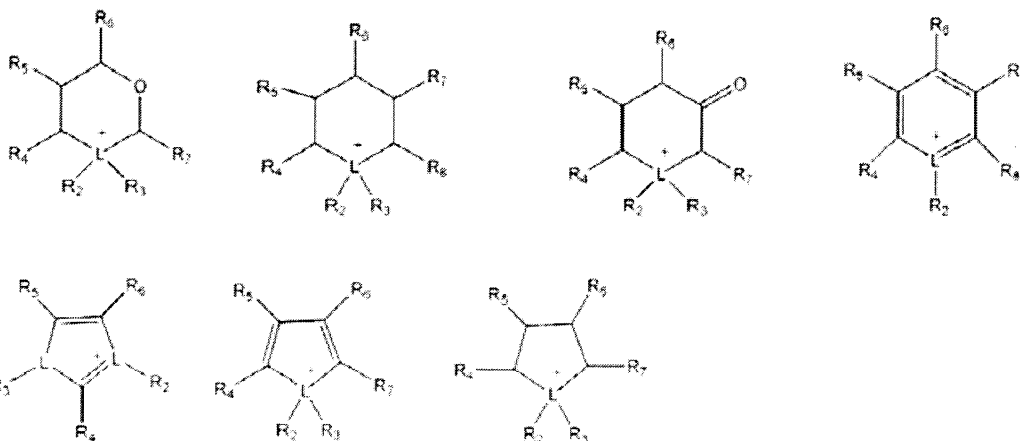
【0088】

重合性反応基を有するイオン性液体は、下記化学式 5 で表示される陽イオンを有することができる。

【0089】

(化学式 5)

【化 4】



【0090】

前記化学式 5 で、L は、N または P を示し、 $R_2 \sim R_8$ は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ アルコキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ アリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ ヘテロアリールオキシ基、置換もしくは非置換の $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ シクロアルキル基、または置換もしくは非置換の $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ ヘテロシクロアルキル基であり、 $R_2 \sim R_8$ のうち少なくとも一つは、重合性反応基であって、例えば、 $\text{C}_2 - \text{C}_1$ アルケニル基である。

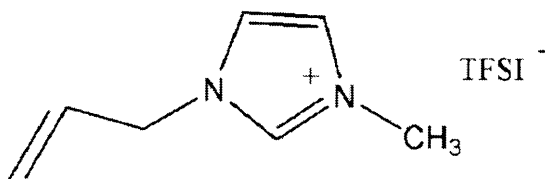
【0091】

一具現例によれば、重合性反応基を有するイオン性液体としては、下記化学式 6 で表示される 1 - アリル - 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、または化学式 7 で表示される 1 - アリル - 3 - ブ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)イミドである。

【0092】

(化学式 6)

【化 5】

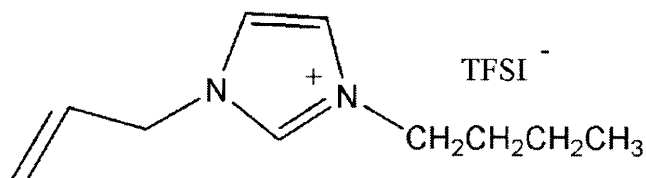


(TFSI = ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド)

【0093】

(化学式7)

【化6】



(T F S I = ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド))

10

【0094】

イオン伝導性ドメインを構成する重合性反応基を有するイオン性液体の含量は、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含むブロック共重合体100重量部を基準にして、5～40重量部、例えば、10～20重量部である。重合性反応基を有した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電解質を得ることができる。

【0095】

イオン伝導性反復単位を含むイオン伝導性セグメントは、イオン伝導性反復単位を主鎖または側鎖に含んでいる高分子から派生し、電解質形成用高分子マトリックスを形成する。イオン伝導性反復単位は、イオン伝導性を有するユニットであるならば、いずれも使用可能であり、例えば、エチレンオキシドのようなアルキレンオキシドユニットなどを挙げることができる。

20

【0096】

イオン伝導性セグメントのイオン伝導性反復単位は、ブロック共重合体のイオン伝導度を担当する領域であり、エーテル系モノマー、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アミン系モノマー、イミド系モノマー、アルキルカーボネート系モノマー、ニトリル系モノマー、ホスファジン系モノマー、オレフィン系モノマー、ジエン系モノマー及びシロキサン系モノマーのうちから選択された一つ以上を有することができる。

【0097】

イオン伝導性反復単位を含むイオン伝導性セグメントは、例えば、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート、ポリデシルアクリレート、ポリエチレンビニルアセテート、ポリイミド、ポリアミン、ポリアミド、ポリアルキルカーボネート、ポリニトリル、ポリホスファジン、ポリオレフィン及びポリジエンからなる群から選択された一つ以上から派生したものである。

30

【0098】

一具現例による電解質は、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、ケージ構造のシルセスキオキサン及び金属有機骨格構造体(MOF)から選択された1種以上の無機粒子がさらに含まれてもよい。一具現例によれば、複数個の無機粒子は、Ti、Si、Al、Zr、Zn、Sn、B、Sr、Ca、Ba、In及びWのうちから選択された1以上の、酸化物、水酸化物、カーボネート、カルボキシレート、シリケート、アルミノシリケート、カーバイドまたはニトリド、あるいはグラフェンオキシドである。複数個の無機粒子は、前述の化合物の合剤(combination)を含む。このように、無機粒子をさらに含めば、機械的物性が改善された電解質を製造することができる。無機粒子の平均粒径は、100nm以下とすることができる。例えば、無機粒子の粒径は、1nm～100nmであってもよい。例えば、無機粒子の粒径は、5nm～100nmであってもよい。例えば、無機粒子の粒径は、10nm～100nmであってもよい。例えば、無機粒子の粒径は、10nm～70nmであってもよい。例えば、無機粒子の粒径は、30nm～

40

50

70 nmであってもよい。無機粒子の粒径が前記範囲であるとき、イオン伝導度を低下させずに、成膜性にすぐれ、機械的物性にすぐれる電解質を製造することができる。

【0099】

他の一具現例によれば、高分子ネットワーク相は、i) 重合性反応基を有する多官能性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された1以上の重合性反応基含有化合物、並びにii) 一官能性アクリレートモノマー及び一官能性メタクリレートモノマーのうちから選択された1以上の一官能性モノマーの反応生成物を含む。このように、一官能性モノマーを付加する場合、一官能性モノマーは、重合性反応基含有化合物の重合反応に参加して反応を終結させる役割を果たす。それにより、一官能性モノマーの付加により、一官能性モノマーを付加していない場合と比較して、電解質の柔軟性、結着力及び強度がさらに向上する。

10

【0100】

一官能性モノマーは、重合反応に参加することができる官能基を一つ保有している化合物であり、例えば、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、エチレンビニルアセテート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリドデカフルオロオクチルアクリレート及び3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリドデカフルオロオクチルメタクリレートからなる群から選択された一つ以上を有することができる。

20

30

【0101】

一官能性モノマーの含量は、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含む共重合体100重量部を基準にして、0.1~50重量部、例えば、5~20重量部である。一官能性モノマーの含量が前記範囲であるとき、イオン伝導度及びイオン移動度を低下させずに、機械的物性にすぐれる電解質を製造することができる。

【0102】

図1A及び図1Bは、一具現例による電解質を構成するブロック共重合体の形成過程について説明するための図面である。それを参照すれば、ブロック共重合体は、構造ドメイン10と、イオン伝導性ドメイン11とを含む。構造ドメイン10は、構造反復単位を含む構造セグメント10aを含み、イオン伝導性ドメイン11は、イオン伝導性反復単位を含むイオン伝導性セグメント11aを含む。

40

【0103】

電解質の製造時、ブロック共重合体に重合性反応基含有化合物を添加して反応を実施すれば、重合性反応基含有化合物の重合反応が行われ、重合性反応基含有化合物の共有結合によって得られた高分子ネットワーク相12が、イオン伝導性ドメイン11に形成される。イオン伝導性ドメイン11において、イオン伝導性高分子11aと、高分子ネットワーク相12は、物理的(非共有的(noncovalently))に結合されている。ここで、物理的な結合は、化学的な結合と異なり、非共有結合を示す。

【0104】

50

前述のように、イオン伝導性ドメインに、高分子ネットワーク相が含まれることにより、イオン伝導性ドメインのサイズ a が大きくなる。

【0105】

電解質は、イオン性液体をさらに含んでもよい。

【0106】

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、液状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一つ以上の陽イオンと、i

ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 SO_4^{2-} 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 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

【0107】

該イオン性液体は、例えば、N - メチル - N - プロピルピロールジニウムビス(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、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一つ以上である。

20

【0108】

一具現例による電解質で架橋されたネットワーク相は、イオン伝導性ドメインの全体体積100体積%を基準にして、5 ~ 50体積%範囲とすることができる。高分子ネットワーク相が前述の含量であるとき、イオン伝導度及び機械的物性にすぐれる電解質を得ることができる。

【0109】

前述の電解質は、フリースタンディング(freestanding)形態の膜によって製造可能である。

【0110】

構造反復単位は、ブロック共重合体の機械的物性を担当する領域であり、非限定的な例としては、スチレン、4 - プロモスチレン、tert - ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ブタジエン、エチレン、プロピレン、ジメチルシロキサン、イソブチレン、N - イソプロピルアクリルアミド、フッ化ビニリデン、アクリロニトリル、4 - メチル - 1 - ペンテン、ブチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート及びビニルピリジンからなる群から選択された一つ以上のモノマーに由来するものを挙げることができる。

30

【0111】

前述の構造反復単位を含む構造セグメントは、ポリスチレン、水素化ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリブチレン、ポリプロピレン、ポリ(4 - メチル - 1 - ペンテン)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(イソブチルメタクリレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリマレイン酸、ポリマレイン酸無水物、ポリアミド、ポリメタクリル酸、ポリ(tert - ブチルビニルエーテル)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルビニルエーテル)、ポリ(tert - ブチルビニルエーテル)、ポリフッ化ビニリデン、ポリジビニルベンゼンのうちから選択された一つ以上であるか、あるいは前述の高分子を構成する反復単位を2種以上含む共重合体を有することができる。

40

【0112】

50

ブロック共重合体において、イオン伝導性反復単位及び構造反復単位の混合モル比は、 $0.1:99.9 \sim 99.9:0.1$ 、例えば、 $10:90 \sim 90:10$ である。

【0113】

イオン伝導性ドメインのサイズは、例えば、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ 、例えば、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ とすることができる。イオン伝導性ドメインのサイズが前述の範囲を有するというとは、透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy) を利用するか、あるいは小角X線散乱 (SAXS: small angle X-ray scattering) を利用した各ドメインのブラッグ散乱ピークで表示されたq散乱ベクトルを利用して求めることができる。イオン伝導性ドメインのサイズが前記範囲であるならば、イオン伝導度にすぐれる電解質を形成することができる。

10

【0114】

イオン伝導性ドメインは、イオン伝導性反復単位を含む高分子ブロックを含む。かような高分子ブロックの重量平均分子量は、 $10,000$ ダルトン (Da) 以上、例えば、 $10,000 \sim 500,000$ ダルトン、具体的には、 $15,000 \sim 100,000$ ダルトンである。かような重量平均分子量範囲を有する高分子ブロックを有すれば、ブロック共重合体の重合度が適切な範囲に制御されることにより、イオン伝導度が改善された電解質を得ることができる。

【0115】

構造ドメインは、構造反復単位を含む高分子ブロックを含む。かような高分子ブロックの重量平均分子量は、 $10,000$ ダルトン以上であり、例えば、 $10,000 \sim 500,000$ ダルトン、具体的には、 $15,000 \sim 400,000$ ダルトンである。

20

【0116】

構造相を構成する高分子ブロックの含量は、ブロック共重合体の総重量 100 重量部を基準にして、 $20 \sim 45$ 重量部である。かような重量平均分子量範囲を有する高分子ブロックを利用すれば、機械的物性及びイオン伝導度にすぐれる高分子電解質を得ることができる。

【0117】

一具現例によるブロック共重合体は、線状または分枝状のブロック共重合体とすることができる。また、ブロック共重合体の形態は、ラメラ (lamellar) 構造、円筒状またはジャイロイド (gyroid) 構造などを含んでもよい。分枝型ブロック共重合体は、例えば、グラフト高分子、スター型 (star-shaped) 高分子、くし型 (comb) 高分子、ブラシ (brush) 高分子などがある。

30

【0118】

ブロック共重合体は、二重ブロック共重合体 (A-B) 及びトリブロック共重合体 (A-B-A' または B-A-B') のうちから選択された一つ以上であり、ブロックA及びA'は、イオン伝導性高分子ユニットであり、それらは、互いに独立して、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリシロキサン、ポリエチレンオキシドがグラフトされたポリメチルメタクリレート (PEO grafted PMMA)、及びポリシロキサンがグラフトされたポリメチルメタクリレート (polysiloxane grafted PMMA) のうちから選択された一つ以上であり、ブロックB及びB'は、構造高分子ユニットであり、それらは、互いに独立して、ポリスチレン (PS)、ポリジビニルベンゼン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピリジン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル及びポリジメチルシロキサンのうちから選択された一つ以上である。

40

【0119】

ブロック共重合体は、第2イオン伝導性ドメインと、第2イオン伝導性ドメインに隣接した第2構造ドメインと、を含むことができる。第1イオン伝導性ドメイン及び第2構造ドメインは、第1ドメインと同一であっても異なってもよい。

【0120】

第2イオン伝導性ドメインは、PEOブロック、ポリシロキサンプロック、PPOプロ

50

ック、ポリエチレンオキシドがグラフトされたポリメチルメタクリレート (P E O graft ed P M M A)、及びポリシロキサンがグラフトされたポリメチルメタクリレート (polys iloxane grafted P M M A) のうちから選択された 1 以上である。第 2 構造ドメインは、P S ブロック、P M M A ブロック、ポリプロピルメタクリレートブロック、ポリ (n - ブチルメタクリレート) ブロック、ポリ (t - ブチルメタクリレート) ブロック、ポリビニルピリジンブロック、ポリイミドブロック、ポリエチレンブロック、ポリプロピレンブロック、P V D F ブロック、P A N ブロックまたは P D M S ブロックである。

【 0 1 2 1 】

ブロック共重合体は、無機 / 有機ブロック共重合体とすることができる。無機 / 有機ブロック共重合体は、例えば、イオン伝導性高分子ブロックを含む第 1 ドメインと、非伝導性高分子を含む第 2 ドメインと、有機 / 無機シリコン構造体と、を含む無機 / 有機シリコン構造体を含むブロック共重合体とすることができる。

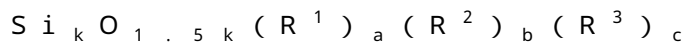
10

【 0 1 2 2 】

有機 / 無機シリコン構造体は、化学式 1 で表示されるシルセスキオキサン基を含んでもよい。

【 0 1 2 3 】

(化学式 1)



【 0 1 2 4 】

前記化学式 1 で、 $k = a + b + c$ であり、 $6 \leq k \leq 20$ であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、水素、有機官能基及びシリコン含有作用基のうちから選択された少なくとも一つとすることができる。

20

【 0 1 2 5 】

一具現例によれば、ブロック共重合体は、

ポリスチレン第 1 ブロック；並びにポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；を含むブロック共重合体；

ポリスチレン第 1 ブロック；ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された 1 つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；並びにポリスチレン第 3 ブロック；を含むブロック共重合体；

30

ポリスチレン第 1 ブロック；並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された 1 つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；を含むブロック共重合体；

ポリスチレン第 1 ブロック；トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された 1 つの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；並びにポリスチレン第 3 ブロック；を含むブロック共重合体；

ポリスチレン第 1 ブロック；並びにポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有する P O S S (polyhedral oligomeric silsesquioxane) の反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；を含むブロック共重合体；

40

ポリスチレン第 1 ブロック；ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有する P O S S の反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；並びにポリスチレン第 3 ブロック；を含むブロック共重合体；

ポリスチレン第 1 ブロック；並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有する P O S S の反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第 2 ブロック；を含むブロック共重合体；または

50

ポリスチレン第1ブロック；トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちから選択された一つと、アクリル基を有するPOSSの反応生成物と、ポリエチレンオキシドと、を含む第2ブロック；並びにポリスチレン第3ブロック；を含むブロック共重合体；

である。ここで、反応生成物は、重合反応（架橋反応）で得られた結果物を意味する。

【0126】

前述のブロック共重合体における、第1ブロック、第2ブロック及び第3ブロックを含む三員ブロック共重合体において、第1ブロック及び第3ブロックの含量は、それぞれブロック共重合体の総重量100重量部を基準にして、14.5～17.85重量部であり、第2ブロックの含量は、ブロック共重合体100重量部を基準にして、64.3～71.0重量部である。

10

【0127】

前述のブロック共重合体における、第1ブロック及び第2ブロックを含む二員ブロック共重合体において、第1ブロックの含量は、ブロック共重合体総重量100重量部を基準にして、29～35.7重量部であり、第2ブロックの含量は、64.3～71.0重量部である。

【0128】

一具現例によれば、ブロック共重合体は、10：36：10（または、17.85：64.3：17.85）重量比、または12：59：12（または、14.5：71：14.5）重量比のポリスチレン-b-（ポリエチレンオキシド）-b-ポリスチレンブロック共重合体がある。

20

【0129】

該電解質がアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上をさらに含むならば、イオン伝導度がさらに改善される。

【0130】

アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上の含量は、ブロック共重合体100重量部を基準にして、10～70重量部、例えば、20～50重量部である。

【0131】

アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上の含量は、電解質を構成するアルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された一つ以上と、共重合体のイオン伝導性セグメントのイオン伝導性ユニットとのモル比が1：5～1：30、例えば、1：10～1：20になるように制御される。イオン伝導性ユニットの例としては、エチレンオキシドユニットを有することができる。

30

【0132】

アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上の含量が、前記範囲であるとき、電解質のイオン伝導度が非常に優秀である。ここで、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の例としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含むクロリド、ヒドリド、ニトリド、ホスフィド、スルホアミド、トリプレート、チオシアネート、パークロレート、ボレートまたはセレナイドを有することができる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウムなどがある。

40

【0133】

アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の例としては、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaSCN 、 NaSO_3CF_3 、 KTF SI 、 NaTF SI 、 $\text{Ba}(\text{TF SI})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{TF SI})_2$ 及び $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$

50

のうちから選択された一つ以上を有することができる。アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、具体的には、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 及び $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ のうちから選択された一つ以上のリチウム塩である。

【0134】

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 ~ 2.0、例えば、0.2 ~ 1.8、具体的には、0.4 ~ 1.5 とすることができる。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、機械的物性にもすぐれ、負極表面に、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。

10

【0135】

該電解質がイオン性液体とリチウム塩とを含む場合、リチウムとエチレンオキシドとの混合モル比は、1 : 5 ~ 1 : 30 である。

【0136】

一具現例による電解質は、i) イオン伝導性反復単位を含む高分子ブロックと、構造反復単位を含む高分子ブロックと、を含むブロック共重合体、ii) 重合性反応基を有する重合性モノマー、重合性反応基を有する無機粒子、及び重合性反応基を有するイオン性液体のうちから選択された1以上の重合性反応基含有化合物、並びにiii) 重合開始剤を含む組成物に、光または熱を加えて得られた反応生成物を含む。かような電解質は、リチウムデンドライト成長抑制のための機械的物性を確保しながら、リチウムイオン移動度及びイオン伝導度にいずれもすぐれる。

20

【0137】

電解質に対する Cu K - アルファ特性 X 線波長 1.541 Å に対する X 線回折分析によれば、イオン伝導性ドメイン、及びイオン伝導性ドメインに共有結合を介して結合された構造ドメインを含むブロック共重合体において、イオン伝導性ドメインを構成する高分子ブロックの鎖間 (interchain) 結晶性と係わるピーク P_A 強度に対する、鎖内 (intrachain) 結晶性と係わるピーク P_B 強度の比 $\{I(P_B) / I(P_A)\}$ が 1.0 ~ 1.3、例えば、1.02 ~ 1.23 とすることができる。かような強度比を有すれば、高分子ブロックの鎖内結晶性が弱くなり、鎖間結晶性が増加することにより、高分子ブロック内部において架橋が進められ、イオン伝導性ドメインのサイズが増大するということを意味する。

30

【0138】

高分子ブロックの鎖間結晶性と係わるピークは、回折角約 $11 \sim 13^\circ$ 、例えば、約 12° で示されるピークであり、鎖内結晶性と係わるピークは、約 $17 \sim 20^\circ$ 、例えば、約 19° で示されるピークをいう。

【0139】

該電解質は、熱重量分析及び / または赤外線 (IR : infrared ray) 分析を介して、未反応の重合性反応基を有する化合物の存在を確認することができる。

【0140】

電解質は、全固体電池用固体高分子電解質として使用可能であり、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る。

40

【0141】

該電解質は、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、高分子イオン性液体 (polymer ionic liquid) 及びセパレータのうちから選択された一つ以上をさらに含み、混合電解質 (mixed electrolyte) タイプとすることができる。

【0142】

リチウム二次電池では、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一つ以上をさらに含んでもよい。液体電解質、高分子イオン性液体、ゲル電解質、固体電解質及びセパレータのうちから選択された一つ以上は、正極と電解

50

質との間に介在する。

【0143】

前述のように、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一つ以上をさらに含むならば、リチウム二次電池のイオン伝導度及び機械的物性をさらに改善させることができる。

【0144】

液体電解質は、有機溶媒、イオン性液体、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された一つ以上をさらに含む。

【0145】

有機溶媒は、カーボネート系化合物、グライム系化合物、ジオキソラン系化合物などがある。

【0146】

カーボネート系溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートがある。

【0147】

グライム系溶媒は、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(PEGDME、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(TEGDME、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)、ポリ(エチレングリコール)ジラウレート(PEGDL)、ポリ(エチレングリコール)モノアクリレート(PEGMA)及びポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(PEGDA)から選択された1種以上がある。

【0148】

ジオキソラン系化合物の例としては、3-ジオキソラン、4,5-ジエチル-ジオキソラン、4,5-ジメチル-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン及び4-エチル-1,3-ジオキソランからなる群から選択された一つ以上がある。

【0149】

有機溶媒は、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ガンマブチロラクトンなどがある。

【0150】

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、高分子型で得られた化合物も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、電解質に添加すれば、イオン伝導度をさらに改善させることができるという利点がある。

【0151】

前述のイオン性液体モノマーを重合して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に対する洗浄過程及び乾燥過程を経た後、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。

【0152】

一具現例の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一つ以上の陽イオンと、ii) BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 NO_3^- 、 Al_2Cl_7^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、

10

20

30

40

50

(SF_5)₃C⁻、($\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O}$)₂PO⁻及び(CF_3SO_2)₂N⁻のうちから選択された一つ以上の陰イオンと、を含む反復単位を含んでもよい。

【0153】

他の一具現例によれば、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製造される。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一つ以上の陽イオンと、前述の陰イオンとを有することができる。

10

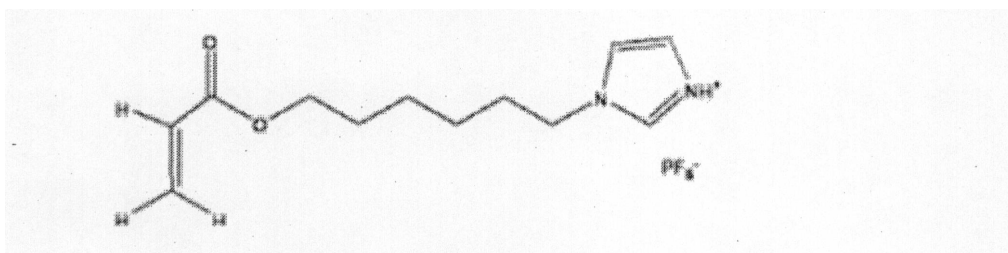
【0154】

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 8 または 9 で表示される化合物がある。

【0155】

(化学式 8)

【化 7】

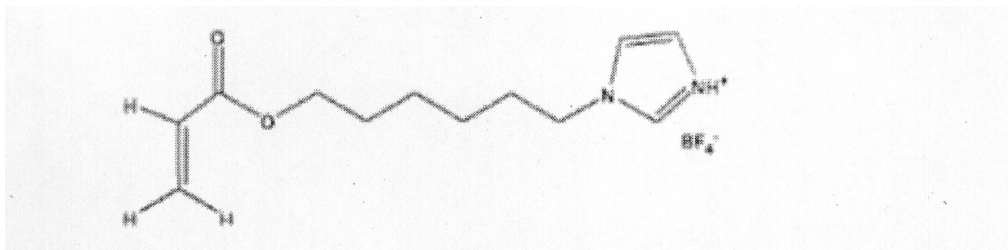


20

【0156】

(化学式 9)

【化 8】



30

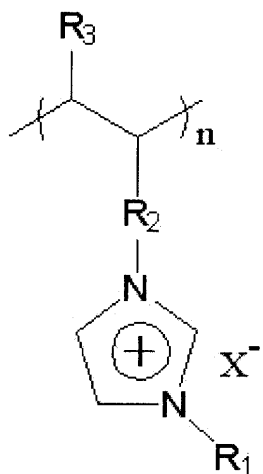
【0157】

前述の高分子イオン性液体の例としては、下記化学式 10 で表示される化合物、または化学式 11 で表示される化合物がある。

【0158】

(化学式 10)

【化 9】



10

【 0 1 5 9 】

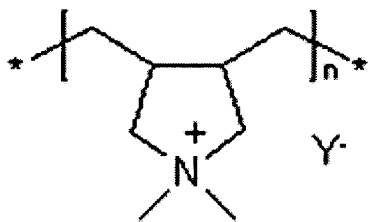
前記化学式 10 で、 R_1 及び R_3 は、互いに独立して、水素、置換もしくは非置換の $C_1 - C_{30}$ アルキル基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルケニル基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ アルキニル基、置換もしくは非置換の $C_6 - C_{30}$ アリール基、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{30}$ ヘテロアリール基、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{30}$ 炭素環基である。前記化学式 10 で R_2 は、単に化学結合を示すか、あるいは $C_1 - C_3$ アルキレン基、 $C_6 - C_{30}$ 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 ~ 2,800 である。

20

【 0 1 6 0 】

(化学式 11)

【化 10】



30

【 0 1 6 1 】

前記化学式 11 で Y^- は、化学式 1 での X^- と同一に定義され、 n は、500 ~ 2,800 である。

【 0 1 6 2 】

化学式 11 で Y^- は、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)、 BF_4 または CF_3SO_3 である。

40

【 0 1 6 3 】

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^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_3F_7COO^-$ 、 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ のうちから選択された陰イオンと、を含む。

【 0 1 6 4 】

前記化学式 11 で表示される化合物は、ポリジアリルジメチルアムモニウムビス(トリ

50

フルオロメタンスルホニル)イミドを有することができる。

【0165】

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、エチレンオキシド鎖を有することができる。該低分子量高分子は、グライムとすることができる。ここで、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)である。

【0166】

該低分子量高分子の重量平均分子量は、75~2,000、例えば、250~500である。そして、熱的に安定したイオン性液体は、前述のイオン性液体で定義された通りである。リチウム塩は、前述のアルカリ金属塩のうち、アルカリ金属がリチウムである場合の化合物を全て使用することができる。

【0167】

ゲル電解質をさらに含むならば、伝導度がさらに改善される。

【0168】

該ゲル電解質は、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、いずれも使用可能である。

【0169】

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。

【0170】

高分子は、例えば、固体グラフト(ブロック)コポリマー電解質とすることができる。

【0171】

該固体電解質は、有機固体電解質または無機固体電解質とすることができる。

【0172】

有機固体電解質では、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。

【0173】

無機固体電解質としては、 Cu_3N 、 Li_3N 、 LiPON 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S}$ 、 SiS_2 、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ 、 Ga_2S_3 、 $(\text{Na}, \text{Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 < x < 0.9$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 < x < 0.9$)、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{NLi}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ (Mは、Nd、Gd、Dyなどの希土類元素)、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、Mは、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、TmまたはYb)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$ 、Qは、AlまたはGa)、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (Mは、Nb、Ta)、 $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$ 、AはZn)などが使用される。

【0174】

一具現例による電解質は、固体またはゲル形態を有することができる。そして、電解質の厚みは200 μm以下であり、例えば、0.1~100 μm、例えば、1~40 μmの厚みを有する膜、フィルム状またはシート状に製造可能である。シート状、フィルム状または膜状に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、押出し、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

10

20

30

40

50

の公知された技術が使用される。

【0175】

一具現例による電解質は、イオン伝導度及びリチウムイオン移動度が良好であり、機械的物性が改善され、液体電解質に対する安定性が向上する。かような電解質は、リチウム金属保護膜として利用可能であり、それを利用すれば、リチウムの高い反応性によるデンドライト形成により、リチウム二次電池の寿命及び安定性に係わる問題点を未然に予防することができる。従って、一具現例による電解質を採用すれば、容量維持率が改善されたりリチウム二次電池を製作することができる。

【0176】

当該電解質のイオン伝導度は、常温（25℃）で、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、例えば、 $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、具体的には、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。

10

【0177】

当該電解質の弾性係数（Young's modulus）は、常温（25℃）で4.0 MPa以上、例えば、1～5.0 MPaである。当該電解質は、常温でも、電池性能に必要なイオン伝導度及び機械的物性を同時に確保することができる。

【0178】

以下、電解質の製造方法について説明する。

【0179】

まず、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインを含むブロック共重合体、重合性反応基含有化合物、並びに重合開始剤を含む電解質組成物を得る。イオン伝導性ドメインは、複数個のイオン伝導性ユニットを含むイオン伝導性セグメントを含み、構造ドメインは、複数個の構造ユニットを含む構造セグメントを含み、イオン伝導性ドメイン及び構造ドメインは、共有結合を介して結合される。

20

【0180】

電解質組成物に、光または熱を加える段階を含んで電解質を製造することができる。

【0181】

重合開始剤としては、光重合開始剤または熱重合開始剤が使用される。

【0182】

光重合開始剤は、紫外線のような光によってラジカルを形成することができる化合物であるならば、その構成の限定なしに使用される。光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（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）からなる群から選択される一つ以上を使用することができる。一方、アシルホスフィンの具体例として、商用のLucirin TPO、すなわち、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。

30

【0183】

また、熱重合開始剤としては、過硫酸塩系開始剤、アゾ系開始剤、過酸化水素及びアスコルビン酸からなる開始剤群から選択される一つ以上を使用することができる。具体的には、過硫酸塩系開始剤の例としては、過硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）、過硫酸カリウム（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）、過硫酸アムモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）などがあり、アゾ系開始剤の例としては、2,2-アゾビス-（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（2,2-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride）、2,2-アゾビス-（N,N-ジメチレン）イソブチルアミジンジヒドロクロリド（2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride）、2-（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル（2-(carbamoylazo)isobutyronitrile）、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（2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride）

40

50

、4,4-アゾビス-(4-シアノバレリン酸)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid))などがある。重合開始剤は、ブロック共重合体100重量部を基準にして、0.005~5.0重量部で含まれてもよい。重合開始剤の含量が前記範囲であるとき、重合反応の反応性にすぐれる。

【0184】

電解質組成物には、有機溶媒が添加される。有機溶媒としては、当該技術分野から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、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、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、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、N,N-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が使用される。有機溶媒の含量は、ブロック共重合体100重量部を基準にして、100~3,000重量部である。

【0185】

電解質組成物には、i)(一官能性アクリレートモノマー及び一官能性メタクリレートモノマーのうちから選択された1以上の一官能性モノマー、ii)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、iii)無機粒子、並びにiv)アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のうちから選択された1以上、またはその混合物をさらに添加することができる。

【0186】

前述の電解質過程において光は、紫外線(UV)とすることができる。そのように、光を利用して重合反応を実施すれば、リチウム金属薄膜の上部に電解質を形成する場合、リチウム金属薄膜が熱によって変形されることを未然に防止することができる。

【0187】

光または熱を加えて重合(架橋)反応を実施する時間は、可変的であるが、例えば、1分~30分とすることができる。

【0188】

電解質組成物を利用して、膜状の電解質を形成する場合、電解質組成物を基材上に塗布して乾燥させて基材上に膜を形成し、基材から膜を分離すれば、電解質を製造することができる。

【0189】

塗布方法は、電解質の形成時、一般的に利用可能な方法であるならば、いずれも使用可能である。例えば、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、押出し、キャストリング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ドクターブレードなどの方法が利用される。

【0190】

当該電解質は、リチウムに対して、0V~6.0Vの電圧範囲、例えば、0V~5.0Vの電圧範囲、具体的には、0V~4.0Vの電圧範囲で電気化学的に安定しうる。

【0191】

一具現例の一電解質は、電気化学的に安定した広い電圧窓(voltage window)を有することにより、高電圧で作動する電気化学装置に適用される。

【0192】

該電解質は、リチウムに対して、0V近くでリチウムの吸蔵/放出以外に、他の副反応に起因した電流密度が、0.05mA/cm²以下、例えば、0.02mA/cm²以下、具体的には、0.01mA/cm²以下である。

【0193】

例えば、当該電解質は、リチウムに対して6.0V近くで、酸化反応に起因した電流密度が、0.05mA/cm²以下、例えば、0.04mA/cm²以下、具体的には、0.02mA/cm²以下である。

【0194】

一具現例による電解質は、リチウム金属対比で0.0V～6.0Vの電圧範囲で、酸化電流(oxidation current)または還元電流(reduction current)が、0.05mA/cm²以下である。

【0195】

25でのイオン伝導度が、 3.0×10^{-6} S/m以上、例えば、約 4.7×10^{-6} S/mであり、25での引っ張り強度(tensile strength)が2.0MPa以上、例えば、2.4MPaである。

【0196】

該電解質は、インピーダンス測定で得られるナイキストプロット(Nyquist plot)で導き出されるリチウム金属と電解質との界面抵抗 R_i が、リチウム金属単独(bare lithium metal)に比べ、25で10%以上低減する。

10

【0197】

他の態様によって、正極、負極及びそれらの間に介在する一具現例による電解質を含んだリチウム二次電池が提供される。

【0198】

リチウム二次電池は、電圧、容量、エネルギー密度の特性にすぐれ、携帯電話、ノート型パソコン、風力や太陽光などの発電設備の蓄電池、電気自動車、無停電電源装置、家庭用蓄電池などの分野で広く利用されている。

【0199】

20

図2A～図2Dは、一具現例による電解質を含むリチウム二次電池の構造を概略的に示したものである。

【0200】

図2Aに示されているように、リチウム二次電池は、正極21と負極22との間に、一具現例による電解質23が介在している構造を具備する。電解質23と正極21の間には、中間層24がさらに含まれてもよい。中間層24は、電解質23と異なる組成を有しており、液体電解質、高分子イオン性液体、固体電解質、ゲル電解質及びセパレータのうちから選択された一つ以上がさらに含まれてもよい。

【0201】

前述の電解質23が、負極22の少なくとも一部上に配置されることにより、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。従って、リチウム二次電池の充放電時、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、負極と電解質との界面安定性が向上する。従って、リチウム二次電池のサイクル特性が向上する。

30

【0202】

電解質は、負極表面を完全に被覆することにより、負極表面を保護する保護膜の役割を果たすことができる。例えば、負極が、電解質と正極との間に配置される負極表面との反応性が高い電解質と直接的に接触することを防ぐことができる。従って、負極を保護して負極の安定性を高めることができる。

【0203】

中間層24は、図2Bに示されているように、液体電解質24aと固体電解質24bとが順次に積層された2層構造を有することができる。ここで、液体電解質は、電解質23と隣接するように配置される。かようなリチウム二次電池は、負極/電解質/中間層(液体電解質/固体電解質)/正極の積層順序を有する。

40

【0204】

図2Cを参照すれば、一具現例によるリチウム二次電池は、中間層として、セパレータ24cを使用することができる。セパレータとしては、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が使用される。

50

【 0 2 0 5 】

図 2 D に示されているように、一具現例によるリチウム二次電池の中間層として、液体電解質 2 4 a が配置される。ここで、該液体電解質は、電解質 2 3 中に含有される液体電解質の組成と同一であってもよく、異なってもよい。

【 0 2 0 6 】

図 2 A ~ 図 2 D において正極は、多孔性正極とすることができる。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に、正極内部で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。

【 0 2 0 7 】

例えば、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して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てもよい。

【 0 2 0 8 】

他の一具現例によれば、該正極は、液体電解質、ゲル電解質、固体電解質などを含んでもよい。液体電解質、ゲル電解質及び固体電解質は、当該技術分野でリチウム二次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。

【 0 2 0 9 】

図 2 A ~ 図 2 D において、負極として、リチウム金属薄膜を使用することができる。該リチウム金属薄膜の厚みは、100 μm 未満とすることができる。例えば、リチウム二次電池は、厚み 100 μm 未満のリチウム金属薄膜に対して、安定したサイクル特性が得られる。例えば、リチウム二次電池において、リチウム金属薄膜の厚みは、80 μm 以下、例えば、60 μm 以下、具体的には、0.1 ~ 60 μm である。従来のリチウム二次電池において、リチウム金属薄膜の厚みが 100 μm 未満に薄くなれば、副反応、デンドライト形成などによって劣化されるリチウムの厚みが増大し、安定したサイクル特性を提供するリチウム二次電池が具現され難かった。しかし、一具現例による電解質を利用すれば、安定したサイクル特性を有するリチウム二次電池を製作することができる。

【 0 2 1 0 】

図 3 は、さらに他の一具現例によるリチウム二次電池の構造を概略的に示したものである。

【 0 2 1 1 】

それを参照すれば、正極 3 3、負極 3 2、及び一具現例による電解質 3 4 を含む。前述の正極 3 3、負極 3 2、及び一具現例による電解質 3 4 は、巻き取られるが、あるいは折り畳まれ、電池ケース 3 5 に収容される。次に、電池ケース 3 5 に電解液が注入され、キャップ (cap) アセンブリ 3 6 で密封され、リチウム二次電池 3 1 が完成される。電池ケースは、円筒状、角形、薄膜型などとすることができる。例えば、リチウム二次電池は、大型薄膜型電池とすることができる。

【 0 2 1 2 】

正極及び負極の間にセパレータが配置され、電池構造体が形成される。電池構造体がバイセル構造に積層された後、液体電解質に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウム二次電池が完成される。

【 0 2 1 3 】

電池構造体は、複数個積層されて電池パックを形成する。かような電池パックは、高容量が要求される全ての機器に使用可能である。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両などに使用される。

【 0 2 1 4 】

該リチウム二次電池には、例えば、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池などがある。

【 0 2 1 5 】

さらに他の態様によれば、正極、負極、及びそれらの間に介在する前述の電解質を含み

10

20

30

40

50

、負極がリチウム金属またはリチウム金属合金電極であるリチウム二次電池が提供される。ここで、リチウム二次電池は、リチウム金属電池とすることができる。

【0216】

電解質と正極との間に、液体電解質、ゲル電解質、高分子電解質、高分子イオン性液体及びセパレータのうちから選択された一つ以上がさらに含まれてもよい。

【0217】

電解質は、リチウム金属またはリチウム金属合金の電極保護膜の役割を果たすことができる。かような電解質は、カーボネート系溶媒のような有機溶媒を含まずとも、十分に役割を果たすことができ、機械的物性にすぐれる。そして、該電解質は、リチウム負極の上部に積層すれば、リチウム金属との界面特性にすぐれ、充放電後、負極表面のリチウムデンドライト成長を抑制することができ、該電解質でのクラック発生などによって、電池内部に短絡が発生することを抑制する効果が非常に優秀である。そして、液体電解質に対して安定している。

【0218】

一具現例によるリチウム二次電池は、作動電圧が4.0～5.0V、例えば、4.5～5.0Vであり得る。

【0219】

正極及び電解質の間に、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一つ以上をさらに含んでもよい。

【0220】

一具現例による電解質を含んだリチウム二次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二次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。

【0221】

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から選択された一つ以上を含んでもよいが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野で利用可能な全ての正極活物質が使用される。

【0222】

例えば、 $Li_a A_{1-b} B'_b D_2$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8 及び 0 ≤ b ≤ 0.5 である) ; $Li_a E_{1-b} B'_b O_{2-c} D_c$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05 である) ; $Li E_{2-b} B'_b O_{4-c} D_c$ (0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05 である) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c D$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05、0 < 2 である) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_{2-F'}$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05、0 < 2 である) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B'_c O_{2-F'_2}$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05、0 < 2 である) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c D$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05、0 < 2 である) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_{2-F'}$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05、0 < 2 である) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B'_c O_{2-F'_2}$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.05、0 < 2 である) ; $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.9、0 ≤ c ≤ 0.001、0 ≤ d ≤ 0.1 である) ; $Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ b ≤ 0.9、0 ≤ c ≤ 0.5、0 ≤ d ≤ 0.5、0 ≤ e ≤ 0.1 である) ; $Li_a Ni G_b O_2$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ 0.001 ≤ b ≤ 0.1 である) ; $Li_a Co G_b O_2$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ 0.001 ≤ b ≤ 0.1 である) ; $Li_a Mn G_b O_2$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ 0.001 ≤ b ≤ 0.1 である) ; $Li_a Mn_2 G_b O_4$ (0.90 ≤ a ≤ 1.8、0 ≤ 0.001 ≤ b ≤ 0.1 である) ; QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiI'O_2$; $LiNi$

VO_4 ; $\text{Li}_{3-f}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3(\text{O}-f-2)$; $\text{Li}_{3-f}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(\text{O}-f-2)$; 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:

【0223】

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。

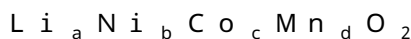
10

【0224】

正極活物質は、例えば、下記化学式12で表示される化合物、下記化学式13で表示される化合物、または化学式14で表示される化合物が利用される。

【0225】

(化学式12)



【0226】

前記化学式12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。

20

【0227】

(化学式13)



【0228】

(化学式14)



【0229】

前記化学式14で、Mは、Mn、Fe、CoまたはNiである。

【0230】

下記方法によって、正極を準備する。

30

【0231】

正極活物質、バインダ及び溶媒が混合された正極活物質組成物を準備する。

【0232】

該正極活物質組成物には、導電剤がさらに添加される。

【0233】

正極活物質組成物が金属集電体上に、直接コーティングされて乾燥され、正極板が製造される。代案としては、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、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。

40

【0234】

集電体は、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金のような金属、あるいはステンレススチール、炭素系物質、活性化された炭素ファイバ、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛及びその合金を、プラズマプレーまたはアークプレーして得た膜、あるいはラバーまたはスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー(SEBS)のような樹脂に導電性物質を分散させて得た伝導性膜とすることができる。該集電体は、例えば、アルミニウム、ニッケルまたはステンレススチールが使用される。アルミニウムは、薄膜に加工しやすく安価であり、集電体として適切である。集電体の形態は、限定されるものではなく、薄膜形態、板状形態、メッシュ形態、ネット形態、穿孔された形態、またはエンボスされた形態とすることができる。該集電体は

50

、例えば、エッチングによって、平坦ではない表面を有することができる。

【0235】

導電剤としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバカーボンナノチューブ；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属ファイバまたは金属チューブ；ポリフェニレン誘導体のような伝導性高分子などが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野で導電剤として使用されるものであるならば、いずれも可能である。

【0236】

結合剤としては、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、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース－スチレンブタジエンラバー（SMC／SBR：carboxymethyl cellulose-styrene-butadiene rubber）共重合体、スチレンブタジエンゴム系ポリマー、またはその混合物が使用される。

10

【0237】

溶媒としては、N－メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使用されるが、それらに限定されるものではなく、当該技術分野で使用されるものであるならば、全て使用可能である。

【0238】

一方、正極活物質組成物及び／または負極活物質組成物に可塑剤をさらに添加し、電極板内部に気孔を形成することも可能である。

20

【0239】

正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム電池で一般的に使用するレベルである。リチウム電池の用途及び構成によって、導電剤、バインダ及び溶媒のうち一つ以上が省略される。

【0240】

負極は、前述の正極製造の過程において、正極活物質の代わりに負極活物質を使用したことを除いては、ほぼ同一の方法によって実施して得ることができる。

【0241】

該負極活物質としては、炭素系材料、シリコン、シリコン酸化物、シリコン系合金、シリコン－炭素系材料複合体、スズ、スズ系合金、スズ－炭素複合体、金属酸化物、またはそれらの組み合わせを使用する。

30

【0242】

炭素系材料は、結晶質炭素、非晶質炭素、またはそれらの混合物とすることができる。結晶質炭素は、無定形、板状、鱗片状（flake）、球状または繊維状の、天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛とすることができ、非晶質炭素は、ソフトカーボン（低温焼成炭素）またはハードカーボン（hard carbon）、メゾ相ピッチ（mesophase pitch）炭化物、焼成されたコークス、グラフェン、カーボンブラック、フラーレンスート（fullerene soot）、カーボンナノチューブ及び炭素ファイバとすることができるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当該技術分野で使用されるものであるならば、いずれも可能である。

40

【0243】

負極活物質は、Si、SiO_x（0<x<2、例えば、0.5～1.5）、Sn、SnO₂、シリコン含有金属合金、あるいはそれらの混合物からなる群から選択されるものを使用することができる。シリコン合金を形成することができる金属としては、Al、Sn、Ag、Fe、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb及びTiのうち一つ以上選択して使用することができる。

【0244】

負極活物質は、リチウムと合金可能な金属／準金属、それらの合金、またはそれらの酸化物を含んでもよい。例えば、前記リチウムと合金可能な金属／準金属は、Si、Sn、

50

Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y合金（Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Siではない）、Sn-Y合金（Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはそれらの組み合わせ元素であり、Snではない）、 MnO_x （ $0 < x \leq 2$ ）などとすることができる。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、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組み合わせとすることができる。例えば、前記リチウムと合金可能な金属／準金属の酸化物は、リチウムチタン酸化物、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物、 SnO_2 、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）などとすることができる。

10

【0245】

例えば、負極としては、リチウム負極薄膜を利用することができる。

【0246】

負極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含量は、リチウム二次電池で一般的に使用されるレベルである。

【0247】

該電解質としては、一具現例による電解質が使用される。

【0248】

20

前述の電解質以外に、リチウム二次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具備される。

【0249】

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、 $0.01 \sim 10 \mu m$ であり、厚みは、一般的に、 $5 \sim 20 \mu m$ である。かようなセパレータとしては、例えば、ポリプロピレンのようなオレフィン系高分子；及びガラスファイバまたはポリエチレンなどから作られたシートや不織布；などが使用される。該電解質としては、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。

【0250】

30

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有することができる。

【0251】

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。

【0252】

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。

40

【0253】

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rolラクトン、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、N,N-ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジ

50

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。

【0254】

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 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 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。

【0255】

そして、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、トリエチルホスファイト、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 (glyme)、ヘキサメチルホスホルアミド (hexamethyl phosphoramide)、ニトロベンゼン誘導体、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てもよい。場合によって、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンのようなハロゲン含有溶媒をさらに含めることもできる。

【0256】

一具現例の一リチウム二次電池は、容量及び寿命特性にすぐれ、小型デバイスの電源として使用される電池セルに使用されるだけでなく、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に、単位電池としても使用される。

【0257】

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) などを含む電気車、並びに電気自転車 (E-bike)、電気スクータ (E-scooter) を含む電気二輪車のような電動工具の電力保存装置などを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

【0258】

本明細書において「アルキル」は、分枝型または非分枝型 (または、直鎖または線形) の完全飽和炭化水素をいう。

【0259】

「アルキル基」の非限定的な例としては、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。

【0260】

「アルキル基」のうち一つ以上の水素原子は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル基 (例: CF_3 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 など)、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルコキシ基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルコキシアルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、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、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルキニル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ ヘテロアルキル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ アリール基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリール基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリールアルキル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシ基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシアルキル基または $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ ヘテロアリールアルキル基で置換される。

【0261】

用語「ハロゲン原子」は、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素などを含む。

10

20

30

40

50

【0262】

「アルケニル基」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する分枝型または非分枝型の炭化水素をいう。アルケニル基の非限定的な例としては、ビニル基、アリル基 (allyl group)、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、アルケニル基のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換される。

【0263】

「アルキニル基」は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する分枝型または非分枝型の炭化水素をいう。「アルキニル基」の非限定的な例としては、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。「アルキニル基」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換される。

10

【0264】

「アリール基」は、芳香族環が一つ以上の炭素環に融合された基も含む。「アリール基」の非限定的な例としては、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、「アリール基」のうち一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同一の置換基で置換可能である。

【0265】

「ヘテロアリール基」は、N、O、PまたはSのうちから選択された一つ以上のヘテロ原子を含み、残りの環原子が炭素である単環式 (monocyclic) または二環式 (bicyclic) の有機化合物を意味する。ヘテロアリール基は、例えば、1~5個のヘテロ原子を含んでもよく、5~10環員 (ring member) を含んでもよい。SまたはNは、酸化され、さまざまな酸化状態を有することができる。

20

【0266】

ヘテロアリール基の例としては、チエニル基、フリル基、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-4-イル基、1,2,3-トリアゾール-5-イル基、テトラゾリル基、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-イル基を有することができる。

30

【0267】

用語「ヘテロアリール基」は、ヘテロ芳香族環が、一つ以上のアリール基、脂環族 (cyclyaliphatic) 基またはヘテロ環基に融合された場合を含む。

【0268】

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。

40

【0269】

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。二環式炭化水素基の例としては、ボルニル基、デカヒドロナフチル基、ビシクロ[2.1.1]ヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプテニル基またはビシクロ[2.2.2]オクチル基がある。そして、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。

【0270】

50

「ヘテロ環基」は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む環式炭化水素基であって、 $C_5 - C_{20}$ 、例えば、 $C_5 - C_{10}$ であってもよい。ここでヘテロ原子としては、硫黄、窒素、酸素及びホウ素のうちから選択された一つである。

【0271】

「アルコキシ基」、「アリールオキシ基」、「ヘテロアリールオキシ基」は、それぞれ本明細書において、酸素原子に結合されたアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基を意味する。

【0272】

以下の実施例及び比較例を介して、さらに詳細に説明する。ただし、該実施例は、例示するためのものであり、それらによって限定されるものではない。

【実施例】

【0273】

〔実施例1：電解質の製造〕

ポリスチレン - b - ポリエチレンオキシド - b - ポリスチレンブロック共重合体 (Polymer Source社製) を無水テトラヒドロフランに添加し、5重量%のブロック共重合体含有混合物を得た。ブロック共重合体において、スチレンユニット、エチレンオキシドユニット及びスチレンユニットの混合重量比は、約10 : 36 : 10重量比であり、ブロック共重合体の重量平均分子量は、約56,000ダルトンであった。

【0274】

ブロック共重合体含有混合物に、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド (LiTFSI)、ポリエチレングリコールジアクリレート (重量平均分子量は、約250である)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (HMPP) を添加し、電解質形成用組成物を得た。ここで、LiTFSIの含量は、ブロック共重合体のエチレンオキシドと、LiTFSIのリチウムイオンとのモル比 (EO : Li) が20 : 1になるように調節した。そして、HMPPの含量は、ポリスチレン - b - ポリエチレンオキシド - b - ポリスチレンブロック共重合体100重量部を基準にして、2重量部であり、ポリエチレングリコールジアクリレートの含量は、ポリスチレン - b - ポリエチレンオキシド - b - ポリスチレンブロック共重合体100重量部を基準にして、約20重量部であった。

【0275】

電解質形成用組成物を基材上に、ドクターブレードを利用してコーティングした後、それを40℃で1時間乾燥させた後、そこに紫外線 (UV) を約10分間照射し、膜状の電解質を製造した。このとき、電解質の厚みは、約40 μmであった。

【0276】

〔実施例2：電解質の製造〕

電解質組成物の製造時、下記化学式2で表示されるメタクリルオキシプロピルヘプタイスブチル - t8 - シルセスキオキサン (Gelest社製) をブロック共重合体含有混合物にさらに添加したことを除いては、実施例1と同一の方法によって実施して電解質を製造した。メタクリルオキシプロピルヘプタイスブチル - t8 - シルセスキオキサンの含量は、ポリスチレン - b - ポリエチレンオキシド - b - ポリスチレンブロック共重合体100重量部を基準にして、約7.5重量部であった。

【0277】

(化学式2)

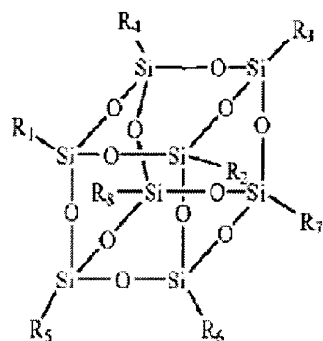
10

20

30

40

【化 1 1】



10

【 0 2 7 8 】

前記化学式 2 で、 $R_1 - R_7$ は、イソブチル基であり、 R_8 は、メタクリルオキシプロピル基である。

【 0 2 7 9 】

〔実施例 3：電解質の製造〕

ポリスチレン - b - (エチレンオキシド) - b - スチレンブロック共重合体として、スチレンユニット、エチレンオキシドユニット及びスチレンユニットの混合重量比が、約 12 : 59 : 12 重量比であるブロック共重合体を使用したことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。

20

【 0 2 8 0 】

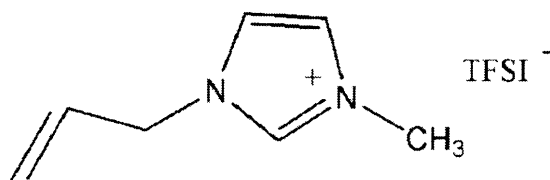
〔実施例 4：電解質の製造〕

電解質組成物の製造時、下記化学式 5 で表示されるイオン性液体をさらに添加したことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。ここで、イオン性液体の含量は、ポリスチレン - b - ポリエチレンオキシド - b - ポリスチレンブロック共重合体 100 重量部を基準にして、20 重量部であった。

【 0 2 8 1 】

(化学式 5)

【化 1 2】



TFSI = ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド

30

【 0 2 8 2 】

〔実施例 5：電解質の製造〕

ポリエチレングリコールジアクリレートの含量が、ポリスチレン - b - (エチレンオキシド) - b - スチレンブロック共重合体 100 重量部を基準にして、約 5 重量部に変更されたことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。

40

【 0 2 8 3 】

〔実施例 6：電解質の製造〕

ポリエチレングリコールジアクリレートの含量が、ポリスチレン - b - (エチレンオキシド) - b - スチレンブロック共重合体 100 重量部を基準にして、約 50 重量部に変更されたことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。

【 0 2 8 4 】

〔実施例 7：電解質の製造〕

50

電解質組成物の製造時、エチルアクリレートをさらに添加したことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。エチルアクリレートの含量は、ポリスチレン - b - ポリエチレンオキシド - b - ポリスチレンブロック共重合体 100 重量部を基準にして、20 重量部であった。

【0285】

〔実施例 8：電解質の製造〕

電解質組成物の製造時、ポリエチレングリコールジアクリレートの代わりに、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート (ETPTA) を使用したことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。

【0286】

〔比較例 1：電解質の製造〕

電解質形成用組成物の製造時、ポリエチレングリコールジアクリレートを添加せず、UV 照射過程を経ないことを除いては、実施例 1 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。

【0287】

〔比較例 2：電解質の製造〕

電解質形成用組成物の製造時、ポリエチレングリコールジアクリレートを添加しないことを除いては、実施例 3 と同一の方法によって実施して電解質を製造した。

【0288】

〔製作例 1：リチウム二次電池（フルセル）の製造〕

実施例 1 によって製造された電解質組成物を、リチウム金属薄膜（厚み：約 20 μm ）の上部に、ドクターブレードで約 8 μm 厚でコーティングした。コーティングされた結果物を、約 25 で乾燥させた後、真空、約 120 で熱処理し、電解質が形成されたリチウム金属負極を製造した。

【0289】

それと別途に、 LiCoO_2 、導電剤 (Super - P ; Timcal Ltd)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 及び N - メチルピロリドンを混合して正極組成物を得た。正極組成物において、 LiCoO_2 、導電剤及び PVdF の混合重量比は、97 : 1.5 : 1.5 であった。

【0290】

正極組成物をアルミニウムホイル（厚み：約 15 μm ）の上部にコーティングし、25 で乾燥させた後、乾燥された結果物を、真空、約 110 で熱処理し、正極を製造した。

【0291】

前記過程によって得た正極と、リチウム金属負極との間に、電解質を配置させ、リチウム二次電池を製造した。ここで、正極と電解質との間には、液体電解質を付加した。液体電解質は、2 : 6 : 2 体積比のエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びフルオロエチレンカーボネートの混合溶媒に、1.3 M LiPF_6 が溶解されたリチウム塩を添加して得た。

【0292】

〔製作例 2 ~ 8：リチウム二次電池（フルセル）の製造〕

実施例 1 によって得た電解質組成物の代わりに、実施例 2 ~ 8 によって得た電解質組成物をそれぞれ使用したことを除いては、製作例 1 と同一の方法によって実施し、リチウム二次電池を製造した。

【0293】

〔比較製作例 1, 2：リチウム二次電池（フルセル）の製造〕

実施例 1 によって得た電解質組成物の代わりに、比較例 1, 2 によって得た電解質組成物をそれぞれ使用したことを除いては、製作例 1 と同一の方法によって実施してリチウム二次電池を製造した。

【0294】

10

20

30

40

50

〔比較製作例 3：リチウム二次電池（フルセル）の製造〕

LiCoO₂、導電剤（Super-P；Timcal Ltd）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）及び N-メチルピロリドンを混合して正極組成物を得た。正極組成物において、LiCoO₂、導電剤及び PVdF の混合重量比は、97：1.5：1.5 であった。

【0295】

正極組成物をアルミニウムホイル（厚み：約 15 μm）の上部にコーティングし、25 で乾燥させた後、乾燥された結果物を真空、約 110 で熱処理し、正極を製造した。

【0296】

前記過程によって得た正極と、リチウム金属薄膜負極（厚み：約 20 μm）との間に、セパレータとしてポリプロピレン隔離膜（separator、Celgard 3510）を使用し、1.3 M LiPF₆ が、エチレンカーボネート（EC）+ジエチレンカーボネート（DEC）+フルオロエチレンカーボネート（FEC）（2：6：2 体積比）に溶けている溶液を電解質として使用してリチウム二次電池（フルセル）を製造した。

【0297】

〔評価例 1：X 線回折分析（XRD：X-ray diffraction）〕

実施例 1 及び実施例 2 によって製造された電解質、及び比較例 1 によって製造された電解質に対して、Cu K-アルファ特性 X 線波長 1.541 を利用した XRD 分析を実施した。XRD 分析機としては、Cu K-radiation（1.540598）を利用した Rigaku RINT2200HF + 回折計（diffractometer）を利用して実施した。

【0298】

実施例 1 によって製造された電解質、実施例 2 によって製造された電解質、及び比較例 1 によって製造された電解質の XRD 分析結果を図 4～図 6 及び表 1 にそれぞれ示した。

【0299】

図 4～図 6 を参照すれば、実施例 1 による電解質と、比較例 1 によって製造された電解質は、回折角 2θ が約 12° 及び 19° でピークがいずれも観察された。回折角 2θ が約 12° であるピーク P_A は、ブロック共重合体のポリエチレンオキシド（PEO）ブロックの鎖間（interchain）についての情報を与え、回折角 2θ が約 19° であるピーク P_B は、ブロック共重合体のポリエチレンオキシドブロックの鎖内（intrachain）についての情報を与える。

【0300】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
ピーク P _A	296	301	202
ピーク P _B	364	307	311
I(P _B)/I(P _A)	1.23	1.02	1.54

【0301】

前記表 1 で I(P_B) は、ピーク P_B の強度を示し、I(P_A) は、ピーク P_A の強度を示す。

【0302】

前記表 1 及び図 4～図 6 に示されているように、実施例 1 及び実施例 2 によって製造された電解質は、UV を加えて架橋反応が進められることにより、比較例 1 によって製造された電解質と比較して、ポリエチレンオキシドブロックの鎖内結晶性は弱くなり、鎖間結

晶性が増加することにより、PEOドメイン内部での架橋が進められ、PEOドメインサイズが拡張されたということが分かった。

【0303】

〔評価例2：示差走査熱量計分析(DSC: differential scanning calorimetry)〕

実施例1によって製造された電解質、実施例2によって製造された電解質、及び比較例1によって製造された電解質に対して示差走査熱量計分析を実施した。示差走査熱量計の分析時、分析機としては、TA Q2000(TA Instruments社製)を利用した。

【0304】

実施例1、実施例2及び比較例1によって製造された電解質に対する示差走査熱量計分析結果は、それぞれ図7～図9に示されている通りである。

10

【0305】

それを参照すれば、実施例1及び実施例2によって製造された電解質は、比較例1の場合と比較して、熱流が減少するということが分かった。それにより、実施例1及び実施例2によって製造された電解質においては、イオン伝導性ドメインに存在するポリエチレングリコールジアクリレートが、UVによって架橋されたということを確認することができた。

【0306】

〔評価例3：インピーダンス測定〕

製作例1及び製作例2によって製造されたリチウム二次電池(フルセル)、比較製作例1によって製造されたリチウム二次電池(フルセル)、及び比較製作例3によって製造されたリチウム二次電池(フルセル)に対してインピーダンス分析機(Solartron 1260 A Impedance / Gain - Phase Analyzer)を使用して、2 - プローブ(probe)法によって、25℃でインピーダンスを測定した。振幅±10mV、周波数範囲は、0.1Hz～1MHzであった。

20

【0307】

前述のリチウム二次電池の製造後、経過時間が24時間であるとき、インピーダンス測定結果に対するナイキストプロット(Nyquist plot)を図10、図11及び図12にそれぞれ示した。図10～図12において、電極と電解質との界面抵抗 R_{if} は、半円の位置及びサイズによって決定される。図10～図12のグラフを分析して得た界面抵抗結果を下記表2に示した。

30

【0308】

【表2】

	界面抵抗 R_i (ohm)
製作例1	28
製作例2	30
比較製作例1	40
比較製作例3	39

40

【0309】

表2及び図10～図12に示されているように、製作例1及び製作例2によって製造されたリチウム二次電池は、比較製作例1及び比較製作例3によって製造されたリチウム二次電池と比較して、界面抵抗が非常に低下するということが分かった。

【0310】

50

〔評価例 4：充放電特性測定〕

製作例 1～8 によって製造されたリチウム二次電池、比較製作例 1 によって製造されたリチウム二次電池、及び比較製作例 3 によって製造されたリチウム二次電池に対して常温（25℃）で、リチウム金属対比で 3.0～4.4 V の電圧範囲で、0.2 C の定電流で充電を実施した後、0.2 C で、4.4 V のカットオフ電圧（cut-off voltage）に達するまで 0.72 mA 電流で定電流放電を行った。

【0311】

前述の充放電過程を 80 回反復的に実施した。

【0312】

下記表 3 に容量維持率を示した。ここで、50 回目の容量維持率、及び 80 回目の容量維持率は、それぞれ下記式 1 及び式 2 から計算される。

< 式 1 >

容量維持率（％）＝（50 回目のサイクル放電容量 / 最初のサイクル放電容量）× 100

< 式 2 >

容量維持率（％）＝（80 回目のサイクル放電容量 / 最初のサイクル放電容量）× 100

【0313】

製作例 1 によって製造されたリチウム二次電池、製作例 2 によって製造されたリチウム二次電池、比較製作例 1 によって製造されたリチウム二次電池、及び比較製作例 3 によって製造されたリチウム二次電池の充放電特性評価結果は、下記表 3、及び図 13～図 15 にそれぞれ示した。

【0314】

【表 3】

区分	50回目のサイクル容量維持率(%)	80回目のサイクル容量維持率(%)
製作例1	100	73
製作例2	100	100
比較製作例1	60	6
比較製作例3	54	28

【0315】

前記表 3、及び図 13～図 15 から、製作例 1 及び製作例 2 によって製造されたリチウム二次電池は、比較製作例 1 及び比較製作例 3 によって製造されたリチウム二次電池と比較して、容量維持率が非常に改善されるということが分かった。

【0316】

また、製作例 3～8 によって製造されたリチウム二次電池は、製作例 1 の場合とほぼ同等レベルの容量維持率特性を示した。

【0317】

〔評価例 5：イオン伝導度測定〕

実施例 1～8、及び比較例 1 によって製造された電解質の伝導度を、下記方法によって測定した。実施例 1～8、及び比較例 1 によって製造された電解質を、1 Hz～1 MHz の周波数範囲で、10 mV の電圧バイアスを与えて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て図 16 に示した。

【0318】

図 16 を参照すれば、実施例 1 によって製造された電解質は、比較例 1 によって製造された電解質と比較して、イオン伝導度が非常に上昇するということが分かった。

【0319】

また、実施例2～8によって製造された電解質は、実施例1によって製造された電解質と同等なレベルのイオン伝導度を示した。

【0320】

〔評価例6：引っ張り強度(tensile strength)測定〕

実施例1及び比較例1によって製造された電解質に対して、引っ張り強度(tensile strength)を、DMA800(TA Instruments社製)を利用して測定し、電解質試片は、ASTM standard D638(Type V specimens)を介して準備した。

【0321】

当該電解質を25、約30%の相対湿度で、分当たり5mmの速度で引っ張り強度を測定し、引っ張り強度測定結果を図17に示した。

10

【0322】

図17を参照すれば、実施例1によって製造された電解質は、比較例1によって製造された電解質と比較して、引っ張り強度が大きく増加することが分かった。

【0323】

〔評価例7：電気化学的安定性評価〕

製作例1～3、及び比較製作例1で製造されたりチウム二次電池に対して、循環電流電圧法(cyclic voltametry)で、1mV/secのスキャン速度で、0～6V(対Li)の電圧範囲について、リチウム金属薄膜負極上にコーティングされた電解質の電気化学的安定性を評価した。

20

【0324】

評価の結果、製作例1～3によって製造されたりチウム二次電池は、約0V近辺で、リチウムの吸蔵/放出以外には、電解質の分解なしに他の副反応が発生せず、約5.0Vまで、酸化などの副反応による電流密度が0.02mA/cm²と微々たるものであった。そのように、製作例1～3によって製造されたりチウム二次電池の電解質は、0～5V範囲で電気化学的に安定しているということが分かった。

【0325】

以上、図面及び実施例を参照して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定められるものである。

30

【産業上の利用可能性】

【0326】

本発明の電解質及びその製造方法、並びにそれを含むリチウム二次電池は、例えば、バッテリー関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【符号の説明】

【0327】

10 構造ドメイン

11 イオン伝導性ドメイン

10a 構造反復単位を含む構造セグメント

40

11a イオン伝導性反復単位を含むイオン伝導性セグメント

12 重合性反応基含有化合物から形成された高分子ネットワーク相

21, 33 正極

22, 32 負極

23 電解質

24 中間層

24A 液体電解質

24B 固体電解質

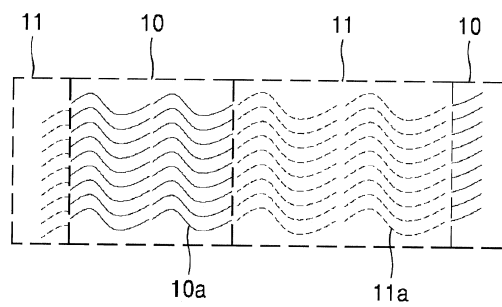
24C セパレータ

30 リチウム電池

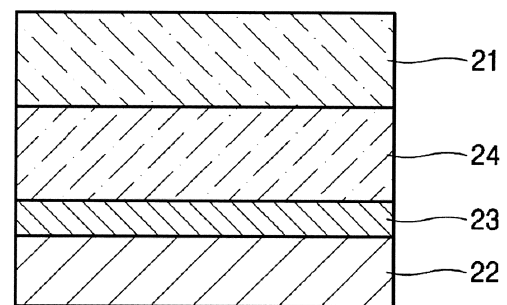
50

- 3 4 セパレータ
- 3 5 電池ケース
- 3 6 キャップアセンブリ
- a イオン伝導性ドメインのサイズ

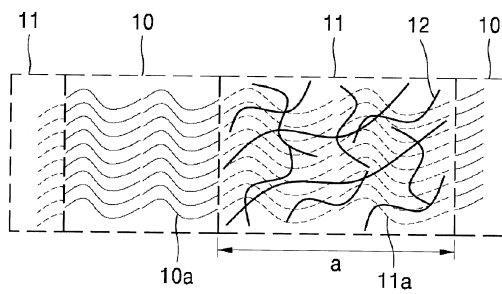
【図 1 A】



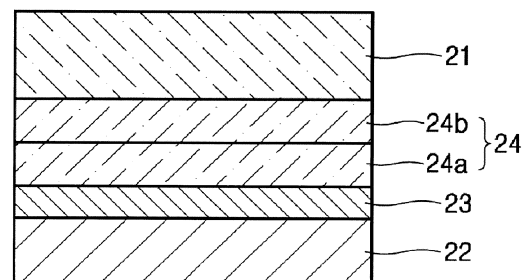
【図 2 A】



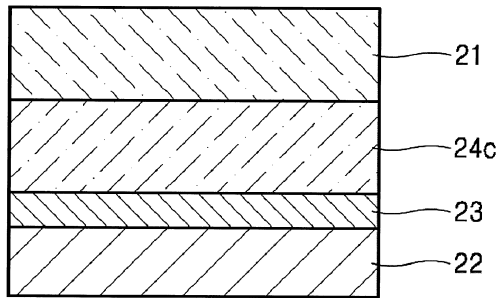
【図 1 B】



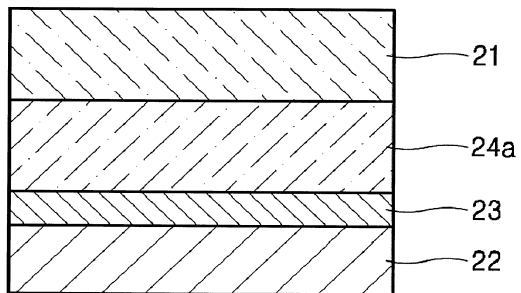
【図 2 B】



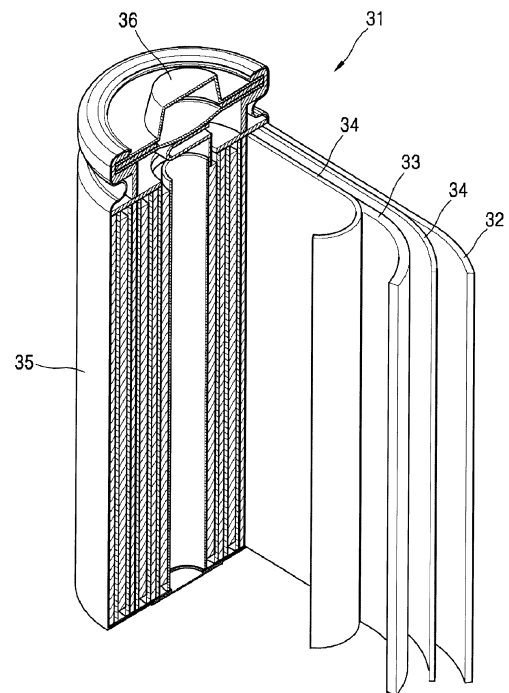
【図 2 C】



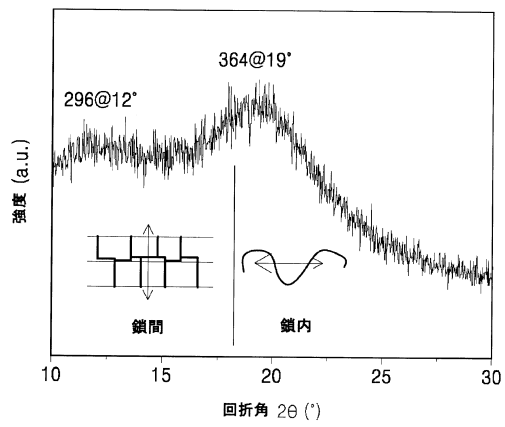
【図 2 D】



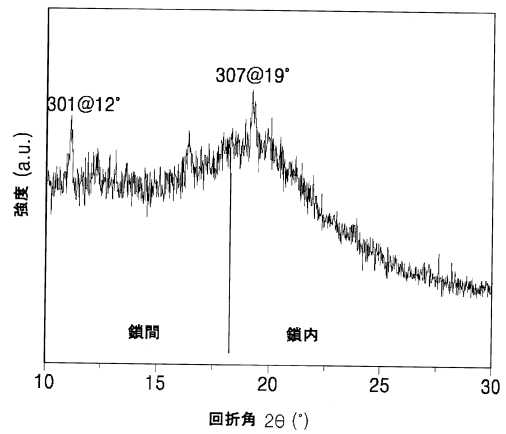
【図 3】



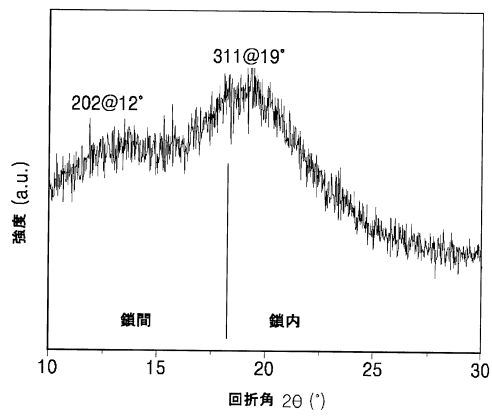
【図 4】



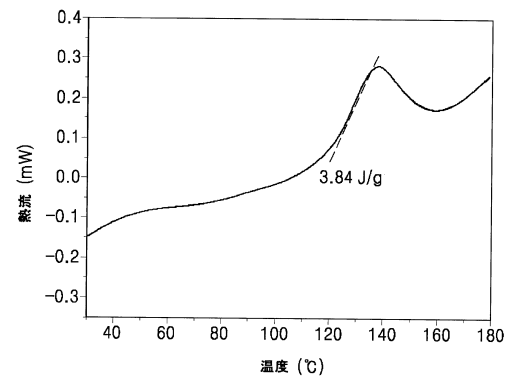
【図 5】



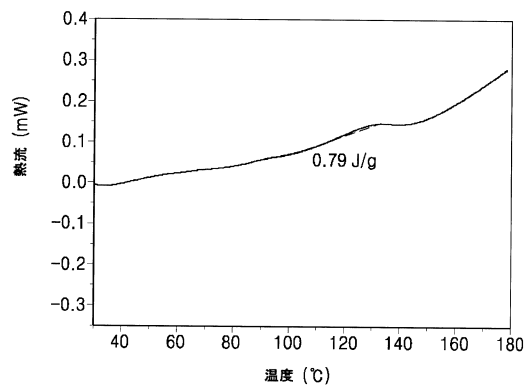
【図 6】



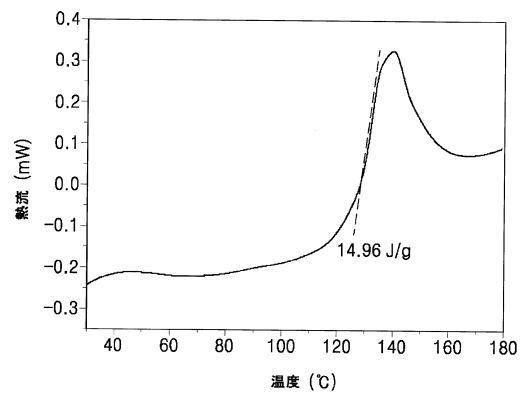
【図 7】



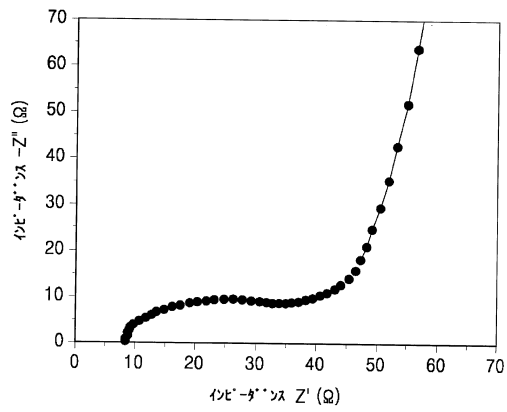
【図 8】



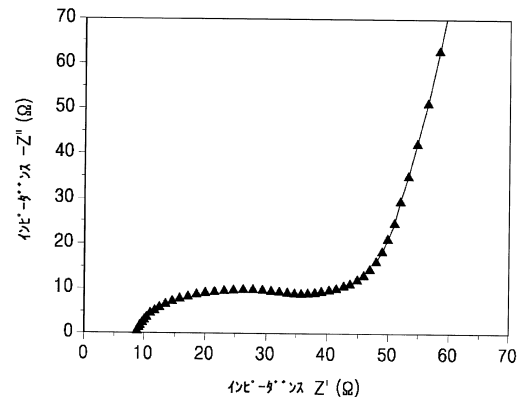
【図 9】



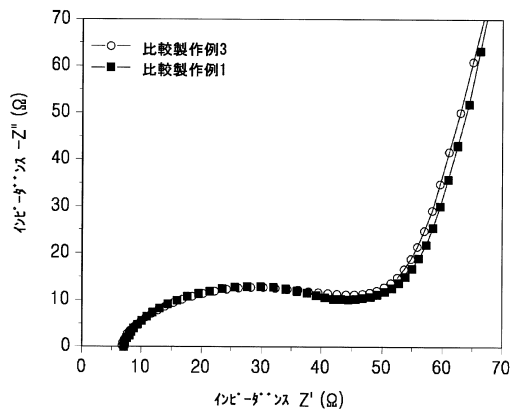
【図 10】



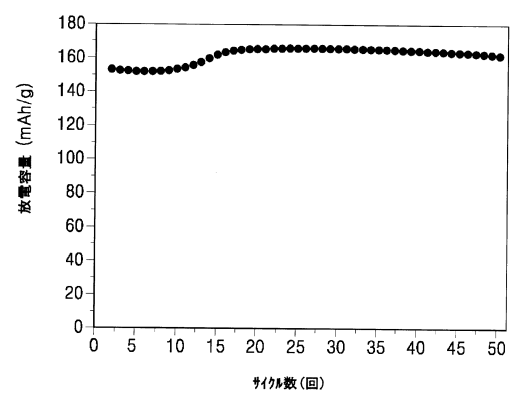
【図 11】



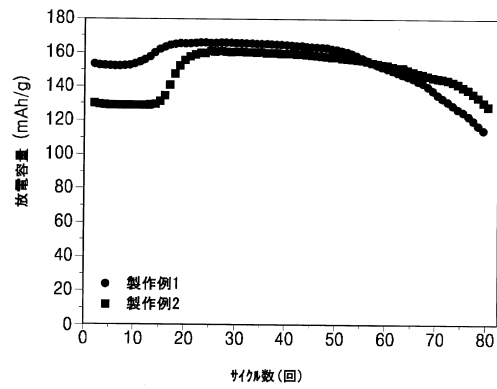
【図 12】



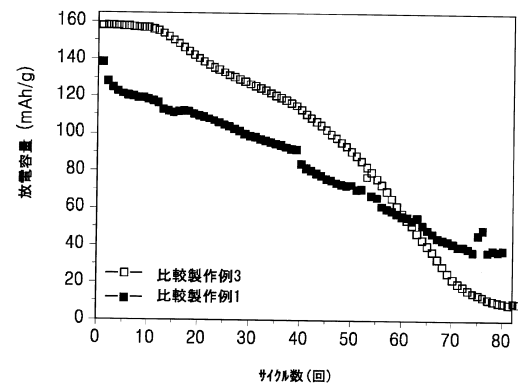
【図 13】



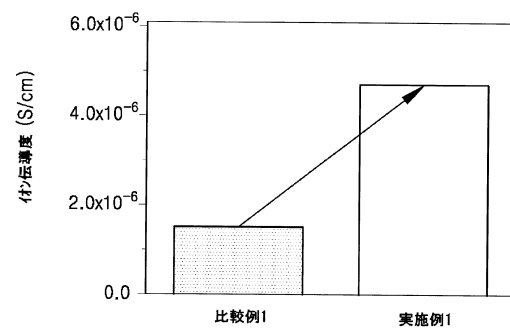
【図 14】



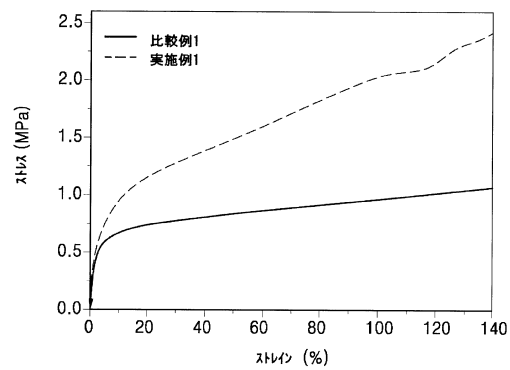
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

- (74)代理人 100140534
弁理士 木内 敬二
- (72)発明者 李 龍鍵
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内
- (72)発明者 梁 有盛
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内
- (72)発明者 崔 ホン 銖
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内
- (72)発明者 李 濟男
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内
- (72)発明者 張 元硯
大韓民国京畿道水原市靈通區三星路 1 3 0 三星綜合技術院内

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特表 2 0 0 9 - 5 3 1 8 2 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 B	1 / 0 6
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6
H 0 1 M	1 2 / 0 8