

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7317432号
(P7317432)

(45)発行日 令和5年7月31日(2023.7.31)

(24)登録日 令和5年7月21日(2023.7.21)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/0565(2010.01) H 0 1 M 10/0565
H 0 1 M 10/052(2010.01) H 0 1 M 10/052

請求項の数 9 (全40頁)

(21)出願番号	特願2021-570506(P2021-570506)	(73)特許権者	521065355 エルジー エナジー ソリューション リ ミテッド 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)(22)出願日	令和2年8月7日(2020.8.7)	(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(65)公表番号	特表2022-534952(P2022-534952 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和4年8月4日(2022.8.4)	(72)発明者	ソル・ジ・バク 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/010476	(72)発明者	ジョン・エ・ユン 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2021/025521		
(87)国際公開日	令和3年2月11日(2021.2.11)		
審査請求日	令和3年11月26日(2021.11.26)		
(31)優先権主張番号	10-2019-0096997		
(32)優先日	令和1年8月8日(2019.8.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 高分子電解質用共重合体、これを含むゲルポリマー電解質及びリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) フッ素系重合体、及び(B) アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位を含み、

前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位はフッ素系重合体上にグラフトされており、

前記フッ素系重合体：アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比は、1：99から40：60であり、

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート)；

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ペンテニルアクリレート)；

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - ヒドロキシブチルアクリレート - r - アクリロイルオキシエチルイソシアネート)；

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - エトキシエチルアクリレート - r - ヒドロキシブチルアクリレート - r - アクリロイルオキシエチルイソシアネート)；

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - テトラヒドロフルフリルアクリレート)；

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - テトラヒドロフルフリルアクリレート - r - トリフルオロエチルアクリレート)；

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - テトラヒドロフ

ルフリルアクリレート - r - パーフルオロオクチルアクリレート) ;
 ポリビニリデンフルオライド - g - ポリ (ブチルアクリレート) ;
 ポリビニリデンフルオライド - c o - (ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ (ブチルアクリレート)) - c o - ポリトリフルオロエチレン ;
 ポリビニリデンフルオライド - c o - ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ (ブチルアクリレート) ; 及び
 ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ (ブチルアクリレート - r - ヒドロキシブチルアクリレート) ; よりなる群から選択された少なくとも1つ以上である、
 リチウム二次電池の高分子電解質用共重合体。

【請求項2】

前記フッ素系重合体の主鎖：アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比は、2：98から30：70である、請求項1に記載の高分子電解質用共重合体。

【請求項3】

請求項1または2に記載の高分子電解質用共重合体、非水性電解液及び重合開始剤を含む、高分子電解質用組成物。

【請求項4】

前記高分子電解質用共重合体は、高分子電解質用組成物の全重量を基準として0.01重量%から30重量%で含まれるものである、請求項3に記載の高分子電解質用組成物。

【請求項5】

前記高分子電解質用組成物は、多官能架橋剤をさらに含むものである、請求項3または4に記載の高分子電解質用組成物。

【請求項6】

前記多官能架橋剤は、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、アジリジン架橋剤、アルコール架橋剤、アミン系架橋剤及びビニル系架橋剤よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含むものである、請求項5に記載の高分子電解質用組成物。

【請求項7】

前記高分子電解質用組成物は、ビニレンカーボネート、LiBF₄、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルホン、1,3-プロペンスルホン、スクシノニトリル、アジポニトリル、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルフェート、LiPO₂F₂、メチルトリメチレンサルフェート、LiODFB、LiBOB、テトラフェニルボレート、3-トリメトキシシラニル-プロピル-N-アニリン、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェート及びトリス(トリフルオロエチル)ホスファイトよりなる群から選択された少なくとも1つ以上のその他の添加剤をさらに含むものである、請求項3から6の何れか一項に記載の高分子電解質用組成物。

【請求項8】

請求項3から7の何れか一項に記載の高分子電解質用組成物を熱重合して製造されたゲルポリマー電解質。

【請求項9】

請求項8に記載のゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2019年8月8日付韓国特許出願第2019-0096997号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、高分子電解質用共重合体、これを含むゲルポリマー電解質及びリチウム二次

10

20

30

40

50

電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、電気、電子、通信及びコンピュータ産業が急速に発展するにつれ、高性能、高安定性の二次電池に対する需要が漸次増加している。特に、これらの電子及び通信機器の小型化及び軽量化の傾向に伴い、この分野の核心部品であるリチウム二次電池の薄膜化及び小型化が要求されている。

【0004】

リチウム二次電池は、適用される電解質によって、液体電解質を用いるリチウムイオン電池とポリマー電解質を用いるリチウムポリマー電池とに分けることができる。

10

【0005】

リチウムイオン電池の場合、高容量という長所があるが、リチウム塩を含有した液体電解質を用いるため、液漏れ及び爆発の危険性があり、これに対する対応策によって電池の設計が複雑になるという短所がある。

【0006】

一方、リチウムポリマー電池の場合には、電解質として固体高分子電解質や液体電解液が含有されたゲルポリマー電解質を用いるので、安定性の向上とともに柔軟性を有するため、小型又は薄膜型等の多様な形態に開発が可能である。

【0007】

前記ゲルポリマー電解質を適用した二次電池は、次のように2種の方法によって製造されてよい。

20

【0008】

まず、非水系有機溶媒に電解質塩を溶解した液体電解液に、重合開始剤と重合可能な単量体又はオリゴマーを混合して電解質組成物を製造した後、電極組立体が収納された電池に注入し、適切な温度と時間条件でゲル化（架橋）させて製造することができる。しかし、前記方法の場合、注入前の溶液の高い粘度及び表面張力の問題でセル内の濡れ性（wetting）が不良なので、ゲル化後にも機械的強度の確保が容易でないという短所がある。

【0009】

また他の方法としては、前記電解質組成物を電極及び分離膜のうち1つの片面にコーティングし、熱やUVを用いて硬化（ゲル化）させてゲルポリマー電解質を形成した後、このようなゲルポリマー電解質が形成された電極及び/又は分離膜を巻取又は積層して電極組立体を製造し、これを電池ケースに挿入した後、既存の液体電解液を再注入して製造することもできる。

30

【0010】

しかし、この方法は、ゲル化させるための熱又はUVを照射する工程が必要であり、ゲルがコーティングされた分離膜の場合、水分を吸収して電池の性能及び安定性を低下させるという問題がある。さらに、従来、分離膜として用いられていたポリエチレン分離膜等は熱収縮率が高いため、非正常的な使用条件で温度が上昇する場合、正極と負極の間で短絡が発生して電池の安定性が低下するという問題がある。

40

【0011】

したがって、機械的強度とイオン伝達能力を確保するとともに、外部の衝撃に対する安全性が向上したゲルポリマー電解質を製造することができる方法に対する開発が必要な状況である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【文献】韓国公開特許第2007-0051706号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 3 】

本発明では、フッ素系重合体上にアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位がグラフトされた高分子電解質用共重合体の提供を図る。

【 0 0 1 4 】

また、本発明では、前記高分子電解質用共重合体を含む高分子電解質用組成物の提供を図る。

【 0 0 1 5 】

また、本発明では、前記高分子電解質用組成物を重合して製造されたゲルポリマー電解質の提供を図る。

【 0 0 1 6 】

また、本発明では、前記二次電池用ゲルポリマー電解質を含むことにより、高温安定性が向上したリチウム二次電池の提供を図る。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

一実施形態によると、前記目的を達成するために、本発明は、(A)フッ素系重合体、及び(B)アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位を含み、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位はフッ素系重合体上にグラフトされており、前記フッ素系重合体：アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比は、1：99から40：60である高分子電解質用共重合体を提供する。

【 0 0 1 8 】

また、一実施形態によると、本発明は、前記高分子電解質用共重合体、非水性電解液及び重合開始剤を含む高分子電解質用組成物を提供する。

【 0 0 1 9 】

他の一実施形態によると、本発明は、前記高分子電解質用組成物を熱重合して製造された二次電池用ゲルポリマー電解質とこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明によると、主鎖であるフッ素系重合体に、粘度が低く電極の濡れ性に優れたアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位をペンダント基(pendant group)にグラフトし、電極内部の抵抗を誘発することなく、電解液に対する溶解度が向上した高分子電解質用共重合体を提供することができる。また、これを含むことにより、フッ素原子によりラジカル除去が容易であるだけでなく、リチウムイオン伝達能力が向上し、電極に対する濡れ性が向上するので、電極表面に安定したSEI膜を形成することができる高分子電解質用組成物、及びこれから製造されたゲルポリマー電解質を提供することができる。さらに進んで、これを含むことにより、高温安定性が向上したリチウム二次電池を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【 0 0 2 3 】

本明細書で用いられる用語は、単に特定の実施形態を説明するために用いられたものであって、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本発明において、「含む」又は「有する」等の用語は、明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらの組み合わせ

10

20

30

40

50

わせが存在することを指定しようとするものであって、1つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらの組み合わせ等の存在又は付加の可能性をあらかじめ排除しないものとして理解されるべきである。

【0024】

一方、本明細書において、「単位 (unit)」又は「繰り返し単位 (repeating unit)」との用語は、高分子を構成する基本的なモノマー単位を意味する。

【0025】

一方、本発明で特別な言及がない限り、「*」は、同一であるか、異なる原子又は化学式の末端部間の連結された部分を意味する。

【0026】

また、本明細書において、ハロゲン元素はフッ素元素を含む。

【0027】

従来、高分子電解質に適用されていたフッ素系重合体は、リチウム二次電池に用いられる場合、高電圧 (5.0 V) においても電気化学的安定性を有し、フッ素基によるラジカル除去 (radical scavenge) が可能であるという長所がある。また、液体電解液内に前記フッ素系重合体を添加剤として含む場合、前記フッ素系重合体による二次電池の高温及び高電圧安定性の向上を期待することができる。

【0028】

しかし、フッ素系重合体は、低い表面エネルギーを有しているため、注入型電解液として製造しにくいだけでなく、注入したとしてもフッ素系重合体が電極内部に浸透するのが容易でないため、電極の活物質表面に均一に分布しにくく、均一な安定性を具現するのが困難であるという短所がある。

【0029】

本発明では、このようなフッ素系重合体の短所を克服すべく、フッ素系重合体の主鎖に、表面エネルギーと電解質溶液に対する溶解度が高いアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位を側鎖グラフトすることにより、電解液に対する溶解度が向上した分枝状高分子電解質用共重合体の提供を図る。また、これを用いて電極の濡れ性に優れた高分子電解質用組成物の提供を図る。

【0030】

すなわち、本発明の高分子電解質用共重合体は、分枝状構造により、フッ素系重合体を主鎖として含む同一分子量の線状フッ素系重合体に比べて鎖の回転半径 (Radius of gyration) が小さく、電解液に対する溶解度が向上するので、これを用いて粘度が低い注入型高分子電解質用組成物を容易に製造することができる。さらに、前記高分子電解質用共重合体を注入型高分子電解質用組成物の形態として採用する場合、電極表面に均一な形態で塗布及び分布することができる。

【0031】

したがって、このような本発明の高分子電解質用共重合体を用いれば、機械的強度とリチウムイオン伝達能力が向上し、電極表面に安定したSEI膜を形成できるゲルポリマー電解質を製造することができる。さらに進んで、これを含むことにより、外部の衝撃に対する安全性及び高温安定性が向上したリチウム二次電池を製造することができる。

【0032】

高分子電解質用共重合体

先ず、本発明では、(A)フッ素系重合体、及び(B)アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位を含み、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位は、フッ素系重合体上にグラフトされている高分子電解質用共重合体を提供する。

【0033】

(A)フッ素系重合体

本発明の高分子電解質用共重合体は、主鎖として下記化学式1で表されるフッ素系重合体構造を含むことができる。

10

20

30

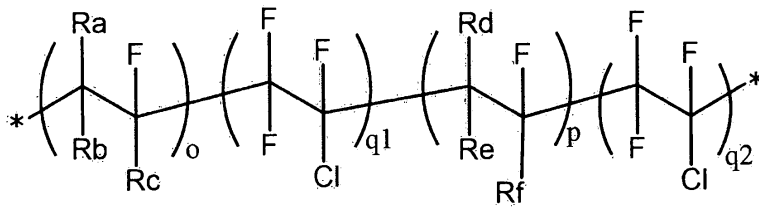
40

50

【 0 0 3 4 】

【 化 1 】

[化学式1]



10

【 0 0 3 5 】

前記化学式 1 中、

R a から R f は、それぞれ独立して、水素、フッ素元素又は炭素数 1 から 1 0 のアルキル基であり、

o、p、q 1 及び q 2 は、繰り返し単位数であって、

o は、0 から 4 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

p は、0 から 4 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

q 1 は、1 から 3 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

q 2 は、0 から 3 0 0 の何れか 1 つの整数である。

20

【 0 0 3 6 】

前記フッ素系重合体は、原子伝達ラジカル重合反応によって分枝型鎖がグラフト構造を形成することができる重合体であって、その代表的な例として、ポリクロロトリフルオロエチレン (Polychlorotrifluoroethylene; PCTFE) 単位を必須単位として含むことができる。また、前記フッ素系重合体は、前記ポリクロロトリフルオロエチレン単位に加えてポリビニリデンフルオライド (Polyvinylidene fluoride; PVDF)、ポリビニルフルオライド (Polyvinyl fluoride; PVF)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene; PTFE)、ポリトリフルオロエチレン (Polytrifluoroethylene; PTrFE) 及びポリ-1,2-ジフルオロエチレン (Poly-1,2-difluoroethylene) よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上の単位をさらに含むことができる。

30

【 0 0 3 7 】

具体的には、前記フッ素系重合体は、ポリクロロトリフルオロエチレン (Polychlorotrifluoroethylene; PCTFE)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-クロロトリフルオロエチレン) (Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)、P(VDF-co-CTFE)) 又はポリ(ビニリデンフルオライド-co-クロロトリフルオロエチレン-trifluoroethylene) (Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene-co-trifluoroethylene)、P(VDF-co-CTFE-co-TrFE)) 等を用いることができる。

40

【 0 0 3 8 】

すなわち、本発明では、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を介し、前記フッ素系重合体上に、アクリレート系単量体のようなリチウムイオンの伝導が可能な官能基を側鎖にグラフトし、フッ素系重合体の結晶性を下げることにより、高分子鎖の流動性を向上させることができる。その結果、電解液に対する溶解度が高い高分子電解質用共重合体を製造することができる。このように、電解液に対する溶解度が高い高分子電解質用共重合体を用

50

いると、電極内部で抵抗増加を誘発することなく、電解質内部に均一に溶解された状態を維持することができるので、電極表面に均一に分布され得る。よって、安定したSEI膜を形成するとともに、フッ素(F)基によるラジカル除去作用及び正極の高温安定性を向上させ得るゲルポリマー電解質を製造することができる。

【0039】

(B) アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位

本発明の高分子電解質用共重合体は、前記主鎖であるフッ素系重合体にグラフトされる単位であって、アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位を含むことができる。具体的に、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体は、重合反応を経て主鎖に側鎖又はペンダント基(pendant group)の形態で結合されてよい。

10

【0040】

このようなアクリレート系単量体の単位は、構造内に「-C(=O)O」構造を含む多様な種類のメタクリレート又はアクリレート化合物が例示され得る。

【0041】

また、前記アクリレート系重合体は、前記アクリレート系単量体から誘導された繰り返し単位をアクリレート系重合体の全重量を基準として10重量%から90重量%、具体的に40重量%から80重量%、45重量%から70重量%で含む共重合体であれば、特に制限しない。

【0042】

このとき、前記繰り返し単位とは、当該アクリレート系単量体が重合反応を経て共重合体の主鎖又は側鎖等の骨格を形成している状態を意味する。

20

【0043】

一方、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位は、構造内に「-COO」構造を含むことにより、表面エネルギーが高いことが特徴である。よって、主鎖である線状フッ素系重合体上に前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位をグラフトすると、既存の線状フッ素系重合体の表面エネルギーが向上し、電解液に対する溶解度(solubility)が向上した高分子電解質用共重合体を製造することができる。一方、前記グラフトされるアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位構造を制御して電解液に対する高分子電解質用共重合体の溶解度を適切に制御することができる。

30

【0044】

(C) 高分子電解質用共重合体

具体的に、本発明の高分子電解質用共重合体は、下記化学式2で表され得る。

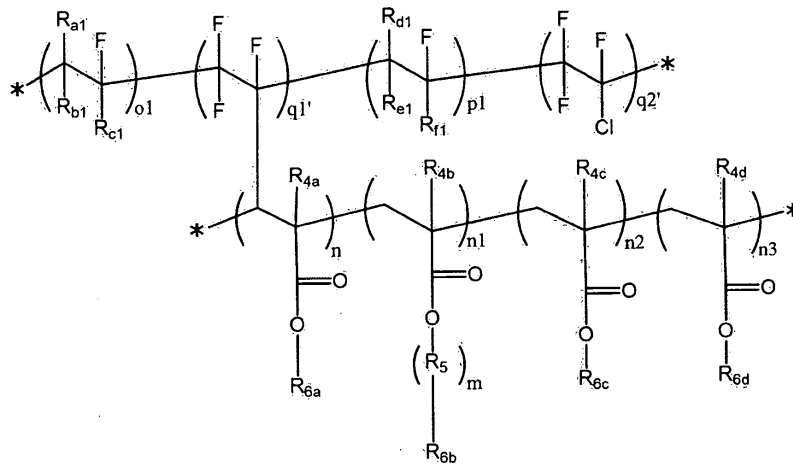
【0045】

40

50

【化2】

[化学式2]



10

20

【0046】

前記化学式2中、

R_{a1} から R_{f1} は、それぞれ独立して、水素、フッ素元素又は炭素数1から10のアルキル基であり、

R_{4a} から R_{4d} は、それぞれ独立して、水素、又は置換又は非置換された炭素数1から4のアルキル基であり、

R_5 は、置換又は非置換された炭素数1から5のアルキレン基であり、

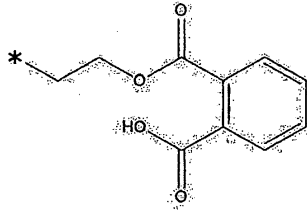
R_{6a} から R_{6d} は、それぞれ独立して、少なくとも1つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数1から15のアルキル基、少なくとも1つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数2から15のアルケニル基、炭素数3から10のサイクリックアルキル基、炭素数3から10のヘテロサイクリック基、炭素数3から10のサイクリックエーテル基、炭素数3から10のヘテロサイクリックエーテル基、 $-(CH_2)_d-(CR_{18}R_{19})_e-OH$ (R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立して、水素又は炭素数1から5のアルキル基であり、 d 及び e は、それぞれ独立して、0から10の何れか1つの整数であるが、同時に0ではない)、 $-(R_7)_g-O-(R_8)_h-CH_3$ (R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、置換又は非置換された炭素数1から15のアルキレン基であり、 g 及び h は、1から10の何れか1つの整数である)、炭素数6から12のアリール基、 $-(CH_2)_f-CN$ (f は、0から10の何れか1つの整数である)、 $-(CH_2)_i-O-CH_2=CH_2$ (i は、0から10の何れか1つの整数である)、 $-(CH_2)_j-Si(R_{10})_k(OCH_2CH_3)_3-k$ (R_{10} は、Hであり、 j は、1から10の何れか1つの整数であり、 k は、1から3の整数である)、 $-(CH_2)_w-NCO$ (w は、1から10の何れか1つの整数である)、 $-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_x-A$ ($A = -OC(=O)(CH_2)_yCOOH$ (y は、1から10の何れか1つの整数である) 又は $-C(=O)(CH_2)_zCOOH$ (z は、1から10の何れか1つの整数である) 又は $-C(=O)(CH_2)_zCOOH$ (z は、1から10の何れか1つの整数である))、

30

40

50

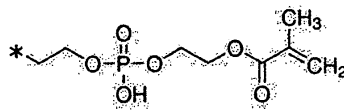
【化3】



10

又は

【化4】



20

)であり、

mは、0から10の何れか1つの整数であり、

o1、p1、q1'、q2'、n、n1、n2及びn3は、繰り返し単位数であって、

o1は、0から400の何れか1つの整数であり、

p1は、0から400の何れか1つの整数であり、

q1'は、1から300の何れか1つの整数であり、

q2'は、0から300の何れか1つの整数であり、

前記o1及びq2'が同時に0ではなく、

nは、1から2,000の何れか1つの整数であり、

n1は、0から2,000の何れか1つの整数であり、

n2は、0から2,000の何れか1つの整数であり、

n3は、0から2,000の何れか1つの整数である。

30

具体的に、前記化学式2中、

R_{a1}からR_{f1}は、それぞれ独立して、水素又はフッ素元素であり、R_{4a}からR_{4d}は、それぞれ独立して、水素、又は置換又は非置換された炭素数1から3のアルキル基であり、

R₅は、置換又は非置換された炭素数1から3のアルキレン基であり、

R_{6a}からR_{6d}は、それぞれ独立して、少なくとも1つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数1から10のアルキル基、少なくとも1つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数2から12のアルケニル基、炭素数3から8のサイクリックアルキル基、炭素数3から8のヘテロサイクリック基、炭素数3から8のサイクリックエーテル基、炭素数3から8のヘテロサイクリックエーテル基、-(CH₂)_d-(CR₁₈R₁₉)_e-OH(R₁₈及びR₁₉は、それぞれ独立して、水素又は炭素数1から3のアルキル基であり、d及びeは、それぞれ独立して、1から8の何れか1つの整数である)、-(R₇)_g-O-(R₈)_h-CH₃(R₇及びR₈は、それぞれ独立して、置換又は非置換された炭素数1から10のアルキレン基であり、g及びhは、1から8の何れか1つの整数である)、炭素数6から10のアリール基、-(CH₂)_f-CN(fは、1から8の何れか1つの整数である)、-(CH₂)_i-O-CH₂=CH₂(iは、1から9の何れか1つの整数である)、-(CH₂)_j-Si(R₁₀)_k(OCH₂CH₃)_{3-k}(R

40

50

i_0 は H で、 j は、1 から 8 の何れか 1 つの整数であり、 k は、1 又は 2 の整数である)
 、 - (C H ₂)_w - N C O (w は、2 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - C H ₂ C H ₂
 - N (C H ₃)₂、 - (C H ₂)_x - A ($A = - O C (= O) (C H ₂)_y C O O H (y は、
 1 から 8 の何れか 1 つの整数である) 又は - C (= O) (C H ₂)_z C O O H (z は、
 1 から 8 の何れか 1 つの整数である)) であり、$

m は、0 から 8 の何れか 1 つの整数であり、

o_1 、 p_1 、 q_1' 、 q_2' 、 n 、 n_1 、 n_2 及び n_3 は、繰り返し単位数であって、

o_1 は、0 から 300 の何れか 1 つの整数であり、

p_1 は、0 から 300 の何れか 1 つの整数であり、

q_1' は、1 から 250 の何れか 1 つの整数であり、

q_2' は、0 から 250 の何れか 1 つの整数であり、

前記 o_1 及び q_2' が同時に 0 ではなく、

n は、1 から 1,300 の何れか 1 つの整数であり、

n_1 は、0 から 1,300 の何れか 1 つの整数であり、

n_2 は、0 から 1,300 の何れか 1 つの整数であり、

n_3 は、0 から 1,300 の何れか 1 つの整数であってよい。

【0047】

より具体的に、前記化学式 2 中、

R_{6a} は、置換又は非置換された炭素数 2 から 10 のアルキル基、又は置換又は非置換された炭素数 2 から 12 のアルケニル基であり、

R_{6b} は、少なくとも 1 つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数 1 から 10 のアルキル基、少なくとも 1 つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数 2 から 12 のアルケニル基、炭素数 3 から 8 のサイクリックアルキル基、炭素数 3 から 8 のヘテロサイクリック基、炭素数 3 から 8 のサイクリックエーテル基、 - (C H ₂)_d - (C R ₁₈ R ₁₉)_e - O H (R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、 d 及び e は、それぞれ独立して、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - (R ₇)_g - O - (R ₈)_h - C H ₃ (R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、置換又は非置換された炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 g 及び h は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - (C H ₂)_i - O - C H ₂ = C H ₂ (i は、1 から 9 の何れか 1 つの整数である)、又は - (C H ₂)_x - A ($A = - O C (= O) (C H ₂)_y C O O H (y は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である) 又は - C (= O) (C H ₂)_z C O O H (z は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)) であり、$

R_{6c} は、少なくとも 1 つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数 1 から 10 のアルキル基、少なくとも 1 つ以上のハロゲン元素で置換又は非置換された炭素数 2 から 12 のアルケニル基、炭素数 3 から 8 のヘテロサイクリック基、炭素数 3 から 8 のサイクリックエーテル基、炭素数 3 から 8 のヘテロサイクリックエーテル基、 - (C H ₂)_d - (C R ₁₈ R ₁₉)_e - O H (R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、 d 及び e は、それぞれ独立して、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - (C H ₂)_f - C N (f は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - (C H ₂)_w - N C O (w は、2 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - C H ₂ C H ₂ - N (C H ₃)₂、 - (C H ₂)_x - A ($A = - O C (= O) (C H ₂)_y C O O H (y は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である) 又は - C (= O) (C H ₂)_z C O O H (z は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)) であり、$

R_{6d} は、炭素数 3 から 8 のサイクリックアルキル基、炭素数 3 から 8 のヘテロサイクリック基、炭素数 3 から 8 のサイクリックエーテル基、炭素数 3 から 8 のヘテロサイクリックエーテル基、 - (C H ₂)_d - (C R ₁₈ R ₁₉)_e - O H (R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、 d 及び e は、それぞれ独立して、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)、炭素数 6 から 10 のアリール基、 - (C H ₂)_f - C N (f は、1 から 8 の何れか 1 つの整数である)、 - (C H ₂)_i - O - C H ₂ = C H ₂ (i は、1 から 9 の何れか 1 つの整数である)、 - (C H ₂)_w - N C O (w は、

10

20

30

40

50

2 から 8 の何れか 1 つの整数である)、又は $-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ であってよい。

【0048】

前記本発明の高分子電解質用共重合体は、フッ素元素を含む主鎖構造と、主鎖にグラフトされたアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の構造及び比率により、その特性に差がある。

【0049】

例えば、前記化学式 2 中、グラフトされるアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の末端基としてサイクリックアルキル基、ヘテロサイクリック基、サイクリックエーテル基又はアリール基を含む場合、高分子電解質用組成物溶液に対する共重合体の溶解度を制御することができ、高分子電解質用組成物の粘度及び表面エネルギーを調節して電極に対する濡れ性をより向上させることができる。

【0050】

また、前記化学式 2 中、グラフトされるアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の末端基としてカルボキシ基、ヒドロキシ基、ビニル基、アルコキシシリル基、リン酸基、コハク酸基、フタル酸基及びイソシアネート基のうちから選択される 1 つ以上の硬化型官能基を含む場合、電極の表面により均一な SEI 膜を形成し、高温安全性をさらに向上させることができる。

【0051】

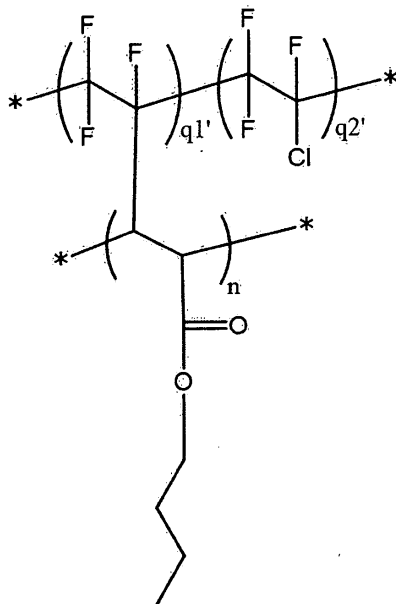
一方、前記化学式 2 で表される高分子電解質用共重合体において、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の末端基、すなわち R_{6a} から R_{6d} には、前記繰り返し単位 n 、繰り返し単位 n_1 、繰り返し単位 n_2 及び繰り返し単位 n_3 を構成するそれぞれのアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位と同一であるか、異なる構造の単位がさらに置換されて結合されてもよい。

【0052】

一方、前述したところのような本発明の高分子電解質用共重合体は、
下記化学式 3 a で表されるポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート (PCTFE - g - P(BA))) ;

【化 5】

[化学式 3 a]



10

20

30

40

50

(前記化学式 3 a 中、

q_1' 、 q_2' 、 n は繰り返し単位数であって、

q_1' は、1から300の何れか1つの整数であり、

q_2' は、0から300の何れか1つの整数であり、

n は、1から2,000の何れか1つの整数である。)

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ペンテニルアクリレート (PCTFE - g - P(PA)));

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - ヒドロキシブチルアクリレート - r - アクリロイルオキシエチルイソシアネート (PCTFE - g - P(BA - r - HBA - r - AOI)));

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - エトキシエチルアクリレート - r - ヒドロキシブチルアクリレート - r - アクリロイルオキシエチルイソシアネート (PCTFE - g - P(BA - r - EEA - r - HBA - r - AOI)));

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - テトラヒドロフルフリルアクリレート (PCTFE - g - P(BA - THFA)));

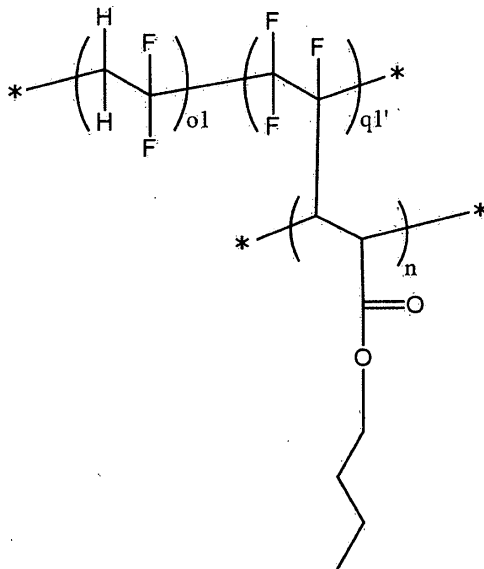
ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - テトラヒドロフルフリルアクリレート - r - トリフルオロエチルアクリレート (PCTFE - g - P(BA - r - THFA - r - TFEA)));

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - テトラヒドロフルフリルアクリレート - r - パーフルオロオクチルアクリレート (PCTFE - g - P(BA - r - THFA - r - PFOA)));

下記化学式 3 b で表されるポリビニリデンフルオライド - g - ポリ(ブチルアクリレート (PVDF - g - P(BA)));

【化 6】

[化学式 3 b]



(前記化学式 3 b 中、

o_1 、 q_1' 、 n は繰り返し単位数であって、

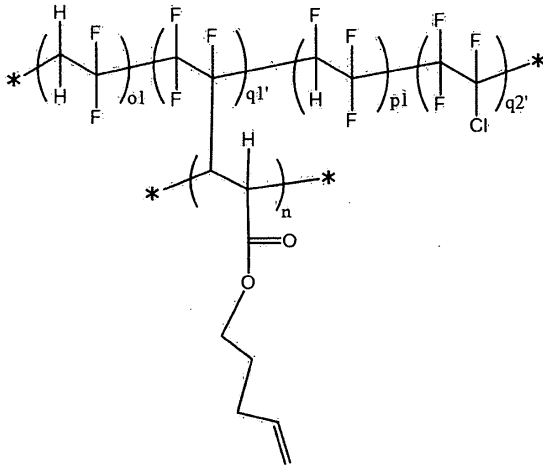
o_1 は、1から400の何れか1つの整数であり、

q_1' は、1から300の何れか1つの整数であり、

n は、1から2,000の何れか1つの整数である。)

下記化学式 3 c で表されるポリビニリデンフルオライド - c o - (ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート)) - c o - ポリトリフルオロエチレン (P V D F - c o - (P C T F E - g - P (B A)) - c o - P T r F E)) ;
【化 7】

[化学式 3 c]



10

20

(前記化学式 3 c 中、

o 1、q 1'、p 1、q 2'、n は繰り返し単位数であって、

o 1 は、1 から 4 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

p 1 は、1 から 4 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

q 1' は、1 から 3 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

q 2' は、1 から 3 0 0 の何れか 1 つの整数であり、

n は、1 から 2, 0 0 0 の何れか 1 つの整数である。)

ポリビニリデンフルオライド - c o - ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート) (P V D F - c o - (P C T F E - g - P (B A))) ; 及び

30

ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ(ブチルアクリレート - r - ヒドロキシブチルアクリレート) (P C T F E - g - P (B A - r H B A)) ; よりなる群から選択された少なくとも 1 つ以上であってよい。

【0 0 5 3】

一方、前記化学式 2 中、前記繰り返し単位 q 1' : 繰り返し単位 o 1 : 繰り返し単位 p 1 : 繰り返し単位 q 2' の重量比は、1 : 0 : 0 . 0 1 : 0 . 0 1 から 1 : 1 0 0 : 1 0 0 : 3 0 0 であってよく、具体的に 1 : 0 : 0 . 1 : 0 . 1 から 1 : 5 0 : 5 0 : 1 0、さらに具体的に 1 : 0 : 0 . 1 : 0 . 1 から 1 : 1 0 : 1 0 : 1 であってよい。

【0 0 5 4】

40

このとき、前記繰り返し単位 q 1' に対して、繰り返し単位 o 1 及び繰り返し単位 p 1 それぞれの重量比が 1 0 0 を超過するか、繰り返し単位 q 2' の重量比が 3 0 0 を超過する場合、フッ素系高分子電解質の結晶性を下げる効果が僅かであるため、高分子鎖の流動性が低下するので、電解質に対する溶解度が低下し得る。また、前記繰り返し単位 q 1' に対して、繰り返し単位 p 1 及び繰り返し単位 q 2' の重量比がそれぞれ 0 . 0 1 未満であれば、フッ素基によるラジカル除去の効果が僅かであるため、電池の高温、高電圧安定性が低下し得る。

【0 0 5 5】

また、前記化学式 2 中、前記繰り返し単位 n : 繰り返し単位 n 1 : 繰り返し単位 n 2 : 繰り返し単位 n 3 の重量比は、1 : 0 : 0 : 0 から 1 : 1 0 : 1 0 : 1 0 であってよい。

50

【0056】

前記繰り返し単位が前記範囲を満たす場合、電解質溶液に対する共重合体の粘度及び表面エネルギーを調節して電極に対する濡れ性をより向上させることができるので、二次電池の高容量及び高エネルギー密度を確保することができる。

【0057】

また、本発明の化学式2で表される高分子電解質用共重合体において、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位に含有されたモイエティ(- C(=O) - O - R₅)は、前記化学式1で表される高分子電解質用共重合体の全重量を基準として1重量%から90重量%、具体的に10重量%から60重量%で含まれてよい。

【0058】

前記モイエティの含量が1重量%未満であれば、高分子電解質用共重合体の表面エネルギーが低く、電極の濡れ性が十分でないため、電解液の電極への浸透が容易でない。よって、電極活物質の表面に安定的なSEI層を形成しにくい。一方、前記モイエティの含量が90重量%を超過すれば、フッ素系重合体によるラジカル除去の効果が僅かであるため、電池の高温安定性を改善しようとする所期の目的を達成することができない。

【0059】

また、本発明の化学式2で表される高分子電解質用共重合体において、前記フッ素系重合体：前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比は、1：99から40：60であってよく、好ましくは2：98から30：70、より具体的に5：95から25：75重量部であってよい。

【0060】

前記フッ素系重合体に対する前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比が99を超過する場合、フッ素系重合体によるラジカル除去の効果が僅かであるため、電池の高温安定性を改善しようとする所期の目的を達成することができない。また、前記フッ素系重合体に対する前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比が60重量%未満である場合、高分子電解質用共重合体の表面エネルギーが低下しながら、高分子電解質用組成物溶液に対する高分子電解質用共重合体の溶解度が低くなる。すなわち、極性(polarity)の差によって常温における電解液と共重合体の親和性が低いため、電解液と共重合体の混和性(miscibility)改善の効果が僅かである。よって、リチウム二次電池の製造時に注入型電解液を製造しにくく、これにより高分子電解質用共重合体が電極内部に浸透するのが容易でないため、電極の濡れ性が低下する。したがって、電極の活物質表面に均一に分布しにくいため、電極表面に安定したSEI層を形成するのが困難であるという短所がある。

【0061】

また、前記本発明の高分子電解質用共重合体の重量平均分子量は、フッ素重合体の主鎖構造と、ペンダント基であるアクリレート単量体又はアクリレート重合体から誘導された単位の構造及び比率により調節されてよく、具体的に1,000g/molから200,000g/molであってよい。

【0062】

前記高分子電解質用共重合体の重量平均分子量が前記範囲である場合に、高分子電解質のイオン移動能力を向上させ、電気化学的安全性を確保することができる。

【0063】

例えば、前記高分子電解質用共重合体の重量平均分子量が200,000g/molを超過すると、高分子電解質用組成物に対する溶解度が低下し、少量を添加しても高分子電解質用組成物の粘度が増加するので、一定水準を超過するため、電池内の含浸性及び濡れ性(wetting)が低下し、二次電池の電気化学的安全性が阻害され得る。

【0064】

一方、前記高分子電解質用共重合体の重量平均分子量(M_w)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography:GPC)を用いて測定することができる。例えば、一定濃度のサンプル試料を準備した後、GPC測定

10

20

30

40

50

システムの alliance 4 機器を安定化させる。機器が安定化されると、機器に標準試料とサンプル試料を注入してクロマトグラムを得た後、分析方法によって分子量を算出することができる(システム: Alliance 4、カラム: Ultrahydrogel linear X2、eluent: 0.1M NaNO₃ (pH 7.0 phosphate buffer、flow rate: 0.1mL/min、temp: 40、injection: 100μL)。

【0065】

前述したような本発明の高分子電解質用共重合体は、フッ素系重合体の側鎖にグラフトされたアクリレート系官能基により、表面エネルギーが向上し、電解質溶液に対する溶解度が向上し得る。よって、フッ素系元素を含む高分子電解質用共重合体を電解質に導入しても、電極内部の抵抗の増加を誘発せず、電解質内に均一に分布された状態を維持するだけでなく、フッ素元素によるラジカル除去作用及び正極の高温安定性の向上を示し得る。

10

【0066】

電解質用重合体の製造方法

以下、本発明の高分子電解質用共重合体を製造するための方法に対して説明する。

【0067】

本発明の高分子電解質用共重合体は、グラフト-フロム(graft-from)原子移動ラジカル重合(atomic transfer radical polymerization、以下、ATRPと称する)方法を用いて製造され得る。このとき、分子量分布を調節して高分子の純度を改善することができる。

20

【0068】

一方、前記グラフト-フロム ATRP 方法は、

(a) 反応溶媒内に重合性単量体であるフッ素系重合体とアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体を混合する段階;

(b) 前記反応溶媒内に ATRP 触媒を投入し、ATRP 反応を実施して高分子電解質用共重合体を製造する段階;

(c) 適切な非溶剤(non-solvent)を投入し、触媒と未反応単量体を製造する段階を含んでよい。

【0069】

前記反応溶媒は、当該技術分野において公知の多様な溶媒を用いてよく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ガンマ-ブチロラクトン(GBL)ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、アセトニトリル(AcCN)、エチルアセテート(EA)、メチルエチルケトン(MEK)又はテトラヒドロフラン(THF)等を用いてよいが、これに制限されるものではない。

30

【0070】

また、前記フッ素系重合体とアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体は、1:0.1から99重量比で混合されてよい。

【0071】

もし、前記アクリレート系単量体又はアクリレート系重合体を0.1重量比未満で混合すると、後述する本発明の高分子電解質用組成物の製造時に溶媒に対する重合体の溶解度が低下し、イオン伝導性が過度に低くなり、電池内部の抵抗が増加する虞がある。一方、前記アクリレート系単量体を99重量比を超過する量で混合すると、フッ素原子によるラジカル除去の効果が僅かなので、電池の高温安定性を改善しようとする所期の目的を達成することができない。

40

【0072】

また、前記触媒は、ATRP 反応に使用可能な触媒であって、その代表的な例として、Cu(I)Cl、Cu(II)Cl₂、Cu(I)Br、Cu(II)Br₂、Fe(II)Cl₂、Fe(III)Cl₃又はこれらの混合物などが例示され得るが、好ましくはCu(I)Cl、Cu(II)Cl₂、Cu(I)Br、Cu(II)Br₂、又はこ

50

これらの混合物を挙げる事ができる。

【0073】

前記触媒は、前記単量体混合物の全体100重量部に対し0.0001重量部から1重量部、0.0005重量部から0.5重量部、又は0.001重量部から0.1重量部で含まれてよい。前記触媒の含量が0.0001重量部未満である場合、反応速度が非常に遅滞され、1重量部を超過する場合、重合された高分子の生成前にゲル化されるか、触媒の除去が非常に困難であるという問題があるので、前記範囲で適切に選択する。

【0074】

一方、前記ATRP反応時には、触媒とともに、必要に応じてリガンド又は還元剤等をさらに混合することができる。

10

【0075】

前記リガンドは、前記触媒と結合して重合反応に用いることができるものであれば特に制限されず、例えば、 σ -結合を介して触媒と配位することができる窒素、酸素、リン及び硫黄原子を1つ以上有するリガンド、又は π -結合を介して触媒と配位することができる2つ以上の炭素原子を含有するリガンドなどが例示され得るが、これに制限されない。具体的には、前記リガンドは、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA:N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine)、2,2'-ビピリジン(bpy:2,2'-bipyridine)、4,4'-ジ-5-ノニル-2,2'-ビピリジン(dNbpy:4,4'-di-5-nonyl-2,2'-bipyridine)、トリス(2-ピリジルメチル)アミン(TPMA:tris(2-pyridylmethyl)amine)及びトリス(2-ジメチルアミノエチル)アミン(Me6TREN:tris(2-dimethylaminoethyl)amine)よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよい。

20

【0076】

前記リガンドは、触媒100重量部に対し50から2000重量部、100から1000重量部、又は200から500重量部で含まれてよい。前記リガンドの含量が50重量部未満である場合、触媒との結合による金属複合体の形成が少なすぎて反応が非常に遅いか進行されず、2000重量部超過である場合、製造コストが上昇し、過量のリガンドの使用による副反応が発生する虞がある。

30

【0077】

前記還元剤は、ATRP反応時に通常用いる、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のラジカル発生剤、有機還元剤又は無機還元剤等を例として挙げる事ができるが、これに制限されない。

【0078】

本発明のATRP方法は、30 から100、具体的に60 の温度条件下で行い、構造又は分子量が制御された高分子電解質用共重合体を得ることができる。

【0079】

このようなATRP反応時にCu(II)Cl₂等の金属触媒によりフッ素系重合体、例えば、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)の活性化された炭素とハロゲン元素(Cl)との間に電子が均衡分解されることにより、フッ素系重合体の末端に重合活性を失わない性質(例えば、リビング(living)性)が付与されたラジカルが形成される。このようなラジカルにより重合反応が開始され、フッ素系重合体の主鎖にアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位がペンダント基(pendant group)としてグラフトされ得る。

40

【0080】

一方、前記グラフトフロムATRP方法の他にも、本発明の高分子電解質用共重合体は、求核官能基を含有する開始剤を用いたATRP重合方法や可逆的付加開裂連鎖移動(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer:RAFT)重合法等のようなリビング重合法を用いて合成することもでき

50

る。

【0081】

前記求核官能基を含有する開始剤を用いたA T R P重合方法は、ヒドロキシ基を含有するA T R P開始剤を用いて末端にヒドロキシ基を含有する側鎖用高分子を合成した後、フッ素系重合体と反応させて前記側鎖用高分子をペンダント基に導入する方法である。このとき、前記求核官能基は、LiH、NaH、LiBH₄等のような還元剤の存在下でフッ素系重合体に含有されたCl元素位置に置換されて分枝状重合体を形成することができる。

【0082】

また、前記R A F T重合方法は、末端のR A F T官能基を還元してチオール基を含有する側鎖用高分子を合成した後、フッ素系重合体と反応させて前記側鎖用高分子をペンダント基に導入する方法である。

10

【0083】

高分子電解質用組成物

また、本発明では、(1)非水性電解液、及び(2)本発明の高分子電解質用共重合体を含む高分子電解質用組成物を提供する。

【0084】

このとき、本発明の高分子電解質用組成物に含まれる(2)前記高分子電解質用共重合体に対する説明は、前述した内容と重複するので、その記載を省略する。

【0085】

但し、前記高分子電解質用共重合体の含量は、高分子電解質用共重合体の重量平均分子量を考慮して適宜選択してよく、具体的に、高分子電解質用組成物の全重量を基準に0.01重量%から30重量%で含まれてよい。

20

【0086】

具体的に、本発明の高分子電解質用共重合体の重量平均分子量が15,000g/mol未満である場合には、高分子電解質用共重合体は、高分子電解質用組成物の全重量を基準に0.01重量%から25重量%、具体的に0.1重量%から22重量%、具体的に0.1重量%から20重量%で含まれるのが好ましく、高分子電解質用共重合体の重量平均分子量が15,000g/mol以上から100,000g/mol以下である場合、高分子電解質用共重合体は、高分子電解質用組成物の全重量を基準に0.01重量%から15重量%、具体的に0.01重量%から10重量%で含まれるのが好ましい。

30

【0087】

また、高分子電解質用共重合体の重量平均分子量が100,000g/mol超過から200,000g/mol以下である場合、高分子電解質用共重合体は、高分子電解質用組成物の全重量を基準に0.01重量%から10重量%、具体的に0.01重量%から8重量%で含まれるのが好ましい。

【0088】

すなわち、前記高分子電解質用共重合体の重量平均分子量が約12,000g/molであるとき、高分子電解質用組成物の全重量を基準に25重量%以上で含まれると、高分子構造的特徴による表面張力低下の効果が起こり得るが、高分子電解質用組成物の粘度の増加でイオン伝導度が低下しながら、電池の安全性が低下し得る。

40

【0089】

前記高分子電解質用共重合体が前記範囲で含まれる場合、高分子電解質用組成物の含浸性とSEI膜形成の効果、及び粘度とイオン伝導度のような物性的特性を確保することができる。もし前記高分子電解質用共重合体が0.01重量%未満で含まれると、ゲルポリマー電解質を形成するための高分子間のネットワーク反応が形成されにくいいため、本発明のゲルポリマー電解質を導入することによる安定性改善の効果が僅かであり得る。また、前記高分子電解質用共重合体が30重量%を超過して含まれる場合、高分子電解質用組成物の粘度の増加でイオン伝導度が低下しながら、電池の安全性が低下し得る。

【0090】

(1)非水性電解液

50

前記非水性電解液は、通常のリチウム二次電池に用いられる電解液であって、リチウム塩及び有機溶媒を含むものであれば特に制限しない。

【0091】

(1-1) リチウム塩

前記リチウム塩は、リチウム二次電池内で電解質塩として用いられるものであって、イオンを伝達するための媒体として用いられるものである。通常、リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_8$ 、 LiTFSI 、 LiFSI 及び LiClO_4 よりなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物を含んでよく、好ましくは LiPF_6 を含んでよいが、これに限定されるものではない。

10

【0092】

一方、前記リチウム塩は、1種、又は必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。前記リチウム塩は、0.5から5M、好ましくは0.5から4Mで含まれてよい。リチウム塩の含量が前記範囲未満である場合、電解質内のリチウムイオンの濃度が低いため電池の充放電が十分なされないことがあり、前記範囲を超過する場合、ゲルポリマー電解質の粘度が高くなり電池内の濡れ性(wetting)が低下するため、電池性能を悪化させることがある。

【0093】

(1-2) 有機溶媒

前記有機溶媒は、リチウム二次電池に通常用いられる電解液溶媒であって、有機溶媒は、二次電池の充放電過程で酸化反応等による分解を最小化でき、添加剤とともに目的とする特性を発揮することができるものを用いることができる。

20

【0094】

前記有機溶媒は、環状カーボネート有機溶媒、線状カーボネート有機溶媒及びこれらの混合有機溶媒を用いることができ、具体的に電池の充放電性能を高めるために前記環状カーボネート系有機溶媒と線状カーボネート系有機溶媒を混合し、高いイオン伝導度及び高誘電率を具現することができる。

【0095】

前記環状カーボネート有機溶媒は高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高いため電解質内のリチウム塩をよく解離させる溶媒であり、具体的に、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ピニレンカーボネート及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)よりなる群から選択される何れか1つ又はこれらのうち2種以上の有機溶媒を挙げることができ、この中でもSEI膜の不動態能力を安定して維持することができるエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートを挙げることができる。

30

【0096】

前記線状カーボネート有機溶媒は、低粘度及び低誘電率を有する有機溶媒であって、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートよりなる群から選択される何れか1つ又はこれらのうち2種以上の有機溶媒を挙げることができ、この中でも、分子の大きさが小さいながらも低粘度特性を有するジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)が挙げられる。

40

【0097】

その他にも、前記有機溶媒は、必要に応じて、環状エステル有機溶媒、線状エステル有機溶媒、エーテル有機溶媒、グライム有機溶媒及びニトリル有機溶媒のうち少なくとも1つ以上をさらに用いることができる。

50

【0098】

前記環状エステル有機溶媒は、その具体的な例として、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンよりなる群から選択される何れか1つ又はこれらのうち2種以上の有機溶媒を挙げることができる。

【0099】

前記線状エステル有機溶媒は、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート及びブチルプロピオネートよりなる群から選択される何れか1つ又はこれらのうち2種以上の有機溶媒を挙げることができる。

【0100】

前記エーテル有機溶媒は、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル及びエチルプロピルエーテルよりなる群から選択される何れか1つ又はこれらのうち2種以上の混合物を用いることができる。

【0101】

前記グライム有機溶媒は、線状カーボネート系有機溶媒に比べて高い誘電率及び低い表面張力を有し、メタルとの反応性が少ない溶媒であって、ジメトキシエタン(グライム、DME)、ジエトキシエタン、ジグライム(diglyme)、トリグライム(Triglyme)及びテトラグライム(TEGDME)よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよいが、これに限定されるものではない。

【0102】

前記ニトリル有機溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、及び4-フルオロフェニルアセトニトリルよりなる群から選択される1種以上のものであってよいが、これに限定されるものではない。

【0103】

(1-3)重合開始剤

一方、前記本発明の電解質組成物は、重合開始剤をさらに含んでもよい。

【0104】

前記重合開始剤は、本発明の高分子を重合させて3次元構造に結合されたポリマーネットワークを形成させるためのものであって、当業界で知られている通常の重合開始剤が制限なく用いられてよい。前記重合開始剤は、重合方式により、光重合開始剤又は熱重合開始剤を含んでよい。

【0105】

具体的に、前記光重合開始剤は、代表的な例として、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(HMPP)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン、オキシ-フェニル酢酸2-[2-オキシ-2フェニル-アセトキシ-エトキシ]-エチルエステル、オキシ-フェニル-アセティック2-[2-ヒドロキシエトキシ]-エチルエステル、アルファ-ジメトキシ-アルファ-フェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-ホルホルニル)-1-プロパノン、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(エタ5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)、ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタン、4-イソブチルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロホスフェート、及びメチルベンゾイルホルメートよりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよい。

【0106】

10

20

30

40

50

また、前記熱重合開始剤は、その代表的な例として、ベンゾイルパーオキシド (benzoyl peroxide)、アセチルパーオキシド (acetyl peroxide)、ジラウリルパーオキシド (dilauryl peroxide)、ジ-tert-ブチルパーオキシド (di-tert-butyl peroxide)、t-ブチルパーオキシ-2-エチル-ヘキサノエート (t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate)、クミルヒドロパーオキシド (cumyl hydroperoxide) 及びヒドロジェンパーオキシド (hydrogen peroxide)、2,2'-アゾビス(2-シアノブタン)、2,2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN; 2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 及び2,2'-アゾビスジメチル-バレロニトリル (AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile) よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を含んでよい。

10

【0107】

前記重合開始剤は、電池内で30 から100 の熱により分解されるか、常温(5 から30)でUVのような光(light)により分解されてラジカルを形成し、フリーラジカル重合によって架橋結合を形成して高分子が重合されるようにすることができる。

【0108】

一方、前記重合開始剤は、高分子電解質用共重合体100重量部に対して0.01から5重量部、好ましくは0.05から5重量部、より好ましくは0.1から5重量部の量で用いられたい。重合開始剤の含量が前記範囲内で用いられると、電池性能に悪影響を及ぼし得る未反応重合開始剤の量を最小化することができる。また、前記範囲内で重合開始剤が含まれる場合、ゲル化が適宜なされ得る。

20

【0109】

一方、本発明の電解質組成物は、前記本発明の電解質用重合体の間の架橋結合が形成されない非架橋分散型ゲルポリマー電解質を提供するために、重合開始剤を含まないこともある。

【0110】

(1-4) 多官能架橋剤

また、本発明の電解質組成物は、単量体間の架橋反応を誘導するとともに、正極の高温安定性をより改善するために、多官能架橋剤をさらに含んでよい。

30

【0111】

前記多官能架橋剤は、前記フッ素系線状共重合体内に含まれた硬化官能基と反応して高分子間の架橋構造を形成することができる。前記架橋構造に形成された電極保護層は、高い化学的、電気化学的安定性を示し、電極活物質の表面を電解液との副反応から保護して二次電池のサイクル特性の劣化及びクーロン効率(Coulombic efficiency)の低下等の問題を克服することができる。

【0112】

多官能架橋剤の種類は特に制限されず、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、アジリジン架橋剤、アルコール架橋剤、アミン系架橋剤、ビニル系架橋剤よりなる群から選択される何れか1つを用いることができる。

40

【0113】

前記イソシアネート架橋剤の具体的な例としては、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソボロンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート又はナフタリンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、又は前記ジイソシアネート化合物をポリオールと反応させた化合物を用いることができ、前記ポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパン等を用いることができる。

【0114】

前記エポキシ架橋剤の具体的な例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、N,N,

50

N', N' - テトラグリシジルエチレンジアミン及びグリセリンジグリシジルエーテルよりなる群から選択された1つ以上を挙げるができる。

【0115】

前記アジリジン架橋剤の具体的な例としては、N, N' - トルエン - 2, 4 - ビス(1 - アジリジンカルボキサミド)、N, N' - ジフェニルメタン - 4, 4' - ビス(1 - アジリジンカルボキサミド)、トリエチレンメラミン、ビスイソプロタロイル - 1 - (2 - メチルアジリジン)及びトリ - 1 - アジリジニルホスフィンオキシドよりなる群から選択された1つ以上を挙げるができるが、これに制限されるものではない。

【0116】

前記アルコール架橋剤の具体的な例としては、ポリ(アルキレングリコール)、グリセロール、トリスメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトールよりなる群から選択された1つ以上を挙げるができるが、これに制限されるものではない。

10

【0117】

また、前記アミン系架橋剤の具体的な例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、あるいはこれらの変性アミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンあるいはこれらの変性アミンよりなる群から1つ以上選択することができるが、これに制限されるものではない。

【0118】

前記ビニル系架橋剤は、1つの分子内にビニル基が2つ以上の有機化合物であって、エチレングリコールジ(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、トリ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、トリス(2 - (メタ)アクリロエチル)イソシアネート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を1種以上含んでよいが、これらだけに限定されるものではない。

20

【0119】

前記多官能架橋剤は、前記フッ素系グラフト高分子100重量部に対し1から1000重量部、好ましくは5から500重量部の比率で含まれてよい。前記架橋剤の含量を前述した範囲内で調節して電解質の物性を目的とする水準に適宜示すことができる。

【0120】

もし前記多官能架橋剤の含量が1重量部未満である場合、高分子を反応させるには量が十分でないため、高分子重合反応が起こらないことがある。一方、前記多官能架橋剤の含量の1, 000重量部を超過する場合、架橋剤の反応性が過度に起こるため、ゲルポリマー電解質用重合体の重量平均分子量を調節することが容易でなくなる。

【0121】

(1 - 5) その他の添加剤

また、本発明の電解質組成物は、高温貯蔵特性、サイクル寿命特性、低温高率放電特性、過充電防止及び高温膨潤改善の効果等をさらに具現するために、必要に応じて他のその他の添加剤をさらに含んでよい。

40

【0122】

このようなその他の添加剤は、初期抵抗を大きく増加させなくとも正極及び負極の表面に安定した被膜を形成することができる添加剤であれば、特に制限しない。

【0123】

このようなその他の添加剤としては、通常知られている電解液添加剤、具体的に、ビニルカーボネート(VC)、LiBF₄、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、1,

50

3 - プロパンスルトン (PS)、1, 3 - プロペンスルトン (PRS)、スクシノニトリル (SN)、アジポニトリル (Adn)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、エチレンサルフェート (Esa)、 LiPO_2F_2 、メチルトリメチレンサルフェート (Methyl trimethylene sulfate; MTMS)、 LiODFB (リチウムジフルオロオキサトボレート (Lithium difluorooxalato borate))、 LiBOB (リチウムビスオキサトボレート (Lithium bis-(oxalato) borate))、テトラフェニルボレート (TPB)、 TMSPa (3 - トリメトキシシラニル - プロピル - N - アニリン (3 - trimethoxy silyl - propyl - N - aniline))、 TMSPi (トリス (トリメチルシリル) ホスファイト (Tris (trimethylsilyl) Phosphite))、トリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスフェート (TFEPa) 及びトリス (トリフルオロエチル) ホスファイト (TFEPi) よりなる群から選択された少なくとも1つ以上を挙げることができる。

【0124】

このようなその他の添加剤中、特にビニレンカーボネート、 LiBF_4 、1, 3 - プロパンスルトン (PS)、及びエチレンサルフェート (Ethylene Sulfate; Esa) は、二次電池の初期活性化工程時に負極の表面により安定したSEI被膜を形成することができるものと知られている。

【0125】

前記その他の添加剤は、前記電解質組成物の全重量を基準として10重量%以下、具体的に0.5重量%から7重量%で含まれてよい。もし前記その他の添加剤の含量が10重量%を超過すれば、過量の添加剤の使用により充放電時に電解液内の副反応が過度に発生する可能性があるだけでなく、高温で十分に分解できず、常温で電解液内での未反応物又は析出されたまま存在していることがあり、これによって二次電池の寿命又は抵抗特性が低下し得る。

【0126】

また、前記本発明の電解質組成物は、その他の添加剤として無機物粒子を含んでよい。また、前記無機物粒子としては、 BaTiO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-a}\text{La}_a\text{Zr}_{1-b}\text{Ti}_b\text{O}_3$ (PLZT、ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ である)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、ハフニア (HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 及びこれらの混合体よりなる群から選択される単一化合物又は少なくとも2種以上の混合物などが用いられてよい。それ以外にも、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、すなわち、リチウムホスフェート (Li_3PO_4)、リチウムチタンホスフェート ($\text{Li}_c\text{Ti}_d(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < d < 2$ 、 $0 < d < 3$)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ($\text{Li}_{a_1}\text{Al}_{b_1}\text{Ti}_{c_1}(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < a_1 < 2$ 、 $0 < b_1 < 1$ 、 $0 < c_1 < 3$)、 $14\text{Li}_2\text{O} - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 38\text{TiO}_2 - 39\text{P}_2\text{O}_5$ 等のような (LiAlTiP) $_{a_2}\text{O}_{b_2}$ 系ガラス (glass) ($0 < a_2 < 4$ 、 $0 < b_2 < 13$)、リチウムランタンチタネート ($\text{Li}_{a_3}\text{La}_{b_3}\text{TiO}_3$ 、 $0 < a_3 < 2$ 、 $0 < b_3 < 3$)、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート ($\text{Li}_{a_4}\text{Ge}_{b_4}\text{P}_{c_2}\text{S}_{d_4}$ 、 $0 < a_4 < 4$ 、 $0 < b_4 < 1$ 、 $0 < c_2 < 1$ 、 $0 < d < 5$)、 Li_3N 等のようなリチウムナイトライド ($\text{Li}_{a_5}\text{Nb}_{b_5}$ 、 $0 < a_5 < 4$ 、 $0 < b_5 < 2$)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 等のような SiS_2 系ガラス ($\text{Li}_{a_6}\text{Si}_{b_6}\text{S}_{c_3}$ 、 $0 < a_6 < 3$ 、 $0 < b_6 < 2$ 、 $0 < c_4 < 4$)、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 等のような P_2S_5 系ガラス ($\text{Li}_{a_7}\text{P}_{b_7}\text{S}_{c_5}$ 、 $0 < a_7 < 3$ 、 $0 < b_7 < 3$ 、 $0 < c_5 < 7$) 又はこれらの混合物などが用いられてよい。

【0127】

前記無機物粒子は、前記電解質組成物の全重量を基準として10重量%以下、具体的に0.5重量%から7重量%で含まれてよい。もし前記その他の添加剤の含量が10重量%

10

20

30

40

50

を超過すれば、過量使用による抵抗の増加により、二次電池の容量特性及び寿命特性が低下し得る。

【0128】

一方、本発明の一具現形態により製造された本発明の高分子電解質用組成物は、常温（25℃）で3cPから20cP以内の粘度を有することが好ましい。もし粘度がこの範囲以上である場合、電解液の注入時に気泡が発生するか電極に対する濡れ性が低くなるという問題が発生する。

【0129】

ゲルポリマー電解質

また、本発明では、本発明の高分子電解質用組成物を熱重合して形成されたゲルポリマー電解質を提供する。

10

【0130】

このような本発明によるゲルポリマー電解質は、当業界で知られている通常のin-situ重合又はコーティング重合による方法により高分子電解質用組成物を重合させて形成されたものと、高分子を電解質内に適用し分散させて形成することができる。

【0131】

より具体的に、前記in-situ重合は、(a)正極、負極、及び前記正極と負極の間に介在された分離膜からなる電極組立体を電池ケースに挿入する段階、及び(b)前記電池ケースに本発明による高分子電解質用組成物を注入した後、重合する段階を経てゲルポリマー電解質を製造する方法である。

20

【0132】

前記リチウム二次電池内in-situ重合反応は、電子ビーム(E-BEAM)、ガンマ線、常温/高温エージング工程により可能であり、熱重合又は光重合を介して進められ得る。このとき、重合時間は略2分から24時間程度所要され、熱重合温度は30℃から100℃であってよく、光重合温度は常温(5℃から30℃)であってよい。

【0133】

より具体的に、リチウム二次電池内in-situ重合反応は、前記ゲルポリマー電解質組成物を電池セルに注入した後、重合反応によるゲル化を経た形態のゲルポリマー電解質を形成することと、重合反応によるゲル化を経ずに分散された形態のゲルポリマー電解質を形成させることである。

30

【0134】

また他の方法としては、前記ゲルポリマー電解質組成物を電極及び分離膜の一表面にコーティングし、熱やUVのような光を用いて硬化(ゲル化)させた後、ゲルポリマー電解質が形成された電極及び/又は分離膜を巻取又は積層して電極組立体を製造し、これを電池ケースに挿入して既存の液体電解液を再注入して製造してもよい。

【0135】

一方、従来ゲルポリマー電解質は、液体電解質に比べてイオン伝導度などが低く、電極に対する濡れ性が低いという短所がある。また、固体高分子電解質に比べて安定性及び機械的物性が相対的に脆弱であるとの問題点がある。

【0136】

しかし、本発明のゲルポリマー電解質は、フッ素系重合体上にアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位がグラフトされ、電解液に対する溶解度が向上した高分子電解質用重合体を含む高分子電解質用組成物を用いて製造されることにより、リチウムイオン伝達能力と電極に対する濡れ性及び機械的物性を確保することができ、電極内部の抵抗を誘発することなく、電極表面に安定したSEI膜の形成を具現することができる。よって、これを含む場合、高温安定性が向上したりリチウム二次電池を製造することができる。

40

【0137】

リチウム二次電池

また、本発明では、前記ゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を提供することが

50

できる。

【0138】

具体的に、前記リチウム二次電池は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、前記正極及び負極との間に介在された分離膜、及び前述した電解質を含む。

【0139】

このとき、本発明のリチウム二次電池は、当該技術分野で知られている通常の方法により製造することができる。例えば、正極、負極、及び正極と負極との間に分離膜が順次積層されて電極組立体を形成した後、前記電極組立体を電池ケースの内部に挿入し、本発明によるゲルポリマー電解質用組成物を注入した後、*in-situ*重合を実施して製造することができる。

10

【0140】

このとき、前記ゲルポリマー電解質は、前述した内容と同一であるため、具体的な説明を省略する。

【0141】

(1) 正極

前記正極は、正極集電体上に正極活物質、バインダー、導電材及び溶媒等を含む正極合剤スラリーをコーティングして製造することができる。

【0142】

前記正極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば特に制限されるのではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、又はアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの等が用いられてよい。

20

【0143】

前記正極活物質は、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物であって、具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル又はアルミニウムのような1種以上の金属とリチウムを含むリチウム金属酸化物を含むことができる。より具体的に、前記リチウム金属酸化物は、リチウム-マンガン系酸化物(例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等)、リチウム-コバルト系酸化物(例えば、 LiCoO_2 等)、リチウム-ニッケル系酸化物(例えば、 LiNiO_2 等)、リチウム-ニッケル-マンガン系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-\gamma}\text{Mn}_\gamma\text{O}_2$ (ここで、 $0 < \gamma < 1$)、 $\text{LiMn}_2-z\text{Ni}_z\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z < 2$)等)、リチウム-ニッケル-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-\gamma_1}\text{Co}_{\gamma_1}\text{O}_2$ (ここで、 $0 < \gamma_1 < 1$)等)、リチウム-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiCo}_{1-\gamma_2}\text{Mn}_{\gamma_2}\text{O}_2$ (ここで、 $0 < \gamma_2 < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z_1 < 2$)等)、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p + q + r_1 = 1$)又は $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (ここで、 $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$)等)、又はリチウム-ニッケル-コバルト-遷移金属(M)酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (ここで、Mは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg及びMoからなる群から選択され、 p_2 、 q_2 、 r_3 及び s_2 は、それぞれ自立的な元素の原子分率であって、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ である)等)等を挙げることができ、これらのうち何れか1つ又は2つ以上の化合物が含まれてよい。

30

40

【0144】

この中でも、電池の容量特性及び安定性を高めることができるという点で、前記リチウム複合金属酸化物は、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 及び $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 等)、又はリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$ 等)等

50

$Li_{1.5}Al_{0.05}O_2$ 等)等であってよく、リチウム複合金属酸化物を形成する構成元素の種類及び含量比の制御による改善効果の顕著さを考慮するとき、前記リチウム複合金属酸化物は、 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$ 、 $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 及び $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 等であってよく、これらのうち何れか1つ又は2つ以上の混合物が用いられてよい。

【0145】

前記正極活物質は、正極合剤スラリー中、溶媒を除いた固形物の全重量を基準として60から99重量%、好ましくは70から99重量%、より好ましくは80から98重量%で含まれてよい。

10

【0146】

前記バインダーは、活物質と導電材等の結合と集電体に対する結合を助ける成分である。

【0147】

このようなバインダーの例としては、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、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー、スルホン化エチレン-プロピレン-ジエンモノマー、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体等を挙げることができる。

【0148】

通常、前記バインダーは、正極合剤スラリー中、溶媒を除いた固形物の全重量を基準として1から20重量%、好ましくは1から15重量%、より好ましくは1から10重量%で含まれてよい。

20

【0149】

前記導電材は、正極活物質の導電性をさらに向上させるための成分である。

【0150】

前記導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば特に制限されるのではなく、例えば、グラファイト；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、サーマルブラック等の炭素系物質；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体等の導電性素材などが用いられてよい。

30

【0151】

通常、前記導電材は、正極合剤スラリー中、溶媒を除いた固形物の全重量を基準として1から20重量%、好ましくは1から15重量%、より好ましくは1から10重量%で含まれてよい。

【0152】

前記溶媒は、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)等の有機溶媒を含んでよく、前記正極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材等を含む時に好ましい粘度となる量で用いられてよい。例えば、正極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含む固形分の濃度が50から95重量%、好ましくは70から95重量%、より好ましくは70から90重量%となるように含まれてよい。

40

【0153】

(2) 負極

前記負極は、例えば、負極集電体上に負極活物質、バインダー、導電材及び溶媒等を含む負極合剤スラリーをコーティングして製造することができる。

【0154】

例えば、前記負極集電体上に負極合剤スラリーをコーティングして負極を製造する場合、前記負極集電体は、一般的に3から500 μ mの厚さを有する。このような負極集電体

50

は、当該電池に化学的变化を誘発することなく高い導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金などが用いられてよい。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成し負極活物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等の多様な形態で用いられてよい。

【0155】

前記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる炭素系物質、又は炭素系物質とリチウムをドーブ及び脱ドーブすることができるケイ素系化合物を含むのが好ましい。

10

【0156】

先ず、前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる炭素系物質としては、リチウムイオン二次電池で一般的に用いられる炭素系負極活物質であれば特に制限なく用いることができ、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、又はこれらをととも用いることができる。

【0157】

前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状又は繊維状の天然黒鉛又は人造黒鉛のような黒鉛を挙げることができる。前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン (soft carbon: 低温焼成炭素) 又はハードカーボン (hard carbon)、メソ相ピッチ炭化物、焼成されたコークス等を挙げることができる。具体的に、前記炭素系負極活物質は、天然黒鉛又は人造黒鉛を利用することができる。

20

【0158】

また、前記リチウムをドーブ及び脱ドーブすることができるケイ素系化合物としては、 Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$) 及び $Si-Y$ 合金 (前記 Y は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、 Si を除いた14族元素、遷移金属、希土類元素及びこれらの組み合わせよりなる群から選択される元素である) のうち少なくとも1つ以上を含んでよい。また、 SiO_2 とこれらのうち少なくとも1つを混合して用いてもよい。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 及びこれらの組み合わせよりなる群から選択されてよい。具体的に、前記ケイ素系化合物は、 SiO_x ($0 < x < 2$) を適用することができる。

30

【0159】

前記負極活物質は、負極合剤スラリー中、溶媒を除いた固形物の全重量を基準として60から99重量%、好ましくは70から99重量%、より好ましくは80から98重量%で含まれてよい。

【0160】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体間の結合を助ける成分である。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン - ジエンモノマー、スルホン化エチレン - プロピレン - ジエンモノマー、スチレン - ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体等を挙げることができる。

40

【0161】

通常、前記バインダーは、負極合剤スラリー中、溶媒を除いた固形物の全重量を基準として1から20重量%、好ましくは1から15重量%、より好ましくは1から10重量%

50

で含まれてよい。

【0162】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分である。このような導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛；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、サーマルブラック等のカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体等の導電性素材などが用いられてよい。

10

【0163】

前記導電材は、負極合剤スラリー中、溶媒を除いた固形物の全重量を基準として1から20重量%、好ましくは1から15重量%、より好ましくは1から10重量%で含まれてよい。

【0164】

前記溶媒は、水又はNMP（N-メチル-2-ピロリドン）等の有機溶媒を含んでよく、前記負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材等を含む時に好ましい粘度となる量で用いられてよい。例えば、負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含む固形分の濃度が50重量%から95重量%、好ましくは70重量%から90重量%となるように含まれてよい。

20

【0165】

また、前記負極は、炭素（C）からなる黒鉛電極を用いるか、金属自体を負極として用いることができる。

【0166】

前記負極として金属自体を用いる場合、金属薄膜自体又は負極集電体上に金属を電気的蒸着法又は化学的蒸着法（chemical vapor deposition）で接合、圧延又は蒸着させて製造することができる。前記金属薄膜自体又は前記負極集電体上に接合/圧延/蒸着される金属は、リチウム（Li）、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、銅（Cu）及びインジウム（In）よりなる群から選択される1種の金属又は2種の金属の合金等を含むことができる。

30

【0167】

（3）分離膜

また、分離膜としては、従来に分離膜として用いられていた通常の多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独共重合体、プロピレン単独共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体等のようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で又はこれらを積層して用いてよく、又は、通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維等からなる不織布を用いてもよいが、これに限定されるものではない。

【0168】

本発明のリチウム二次電池の外形には特別な制限がないが、缶を用いた円筒状、角形、パウチ（pouch）型又はコイン（coin）型等となり得る。

40

【0169】

本発明の他の実施形態によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール、及びこれを含む電池パックを提供する。前記電池モジュール及び電池パックは、高容量、高い律速特性及びサイクル特性を有する前記リチウム二次電池を含むので、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車及び電力貯蔵用システムよりなる群から選択される中大型デバイスの電源として用いられてよい。

【0170】

以下、具体的な実施例を介して本発明をより具体的に説明する。但し、下記実施例は、本発明の理解を助けるための例示であるだけで、本発明の範囲を限定するものではない。

50

本記載の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であるのは当業者において明白なことであり、このような変形及び修正が特許請求の範囲に属することは当然である。

【0171】

実施例

[高分子電解質用共重合体の製造]

【0172】

実施例 1 .

(1 段階) 250 mL フラスコにフッ素系重合体であるポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E 、 P o l y m e r s c i e n c e 製造、製品名 : H a l o c a r b o n 1000N) 6 . 5 g とペンテニルアクリレート (P e n t - 4 - e n - 1 - y l a c r y l a t e) 7 g 、及び溶媒としてジメチルホルムアミド (D M F) 60 mL を投入し、窒素条件下で 1 時間攪拌した。

10

【0173】

(2 段階) 次いで、A T R P 反応触媒である $CuCl_2 \cdot 0.0043 g$ 、リガンドである TPMA $0.019 g$ 、還元剤であるアゾビスイソブチロニトリル (a z o b i s i s o b u t y r o n i t r i l e 、 A I B N) $0.12 g$ を前記フラスコに投入した後、窒素条件下で $60^\circ C$ で 48 時間攪拌しながら A T R P 重合反応を行った。このとき、単量体転換率は 50 % であった。

【0174】

(3 段階) 反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させて精製溶媒 (ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 2 体積比) に投入した後、 $-30^\circ C$ 以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体と DMF、その他の不純物を除去した。取得された高分子を真空条件下で 24 時間乾燥させ、ポリクロロトリフルオロエチレン - g - ポリ (ペンテニルアクリレート) (P C T F E - g - P A) (A 1) ($q_1' : q_2'$ の重量比 = 1 : 0.02 (99.8 : 0.2)、重量平均分子量 (M w) : 20,000、M w / M n (P D I : P o l y D i p e r s i t y I n d e x : 多分散性指数) = 1.2) を取得した (下記表 1 参照)。

20

【0175】

実施例 2 .

(1 段階) 250 mL フラスコでフッ素系重合体である P C T F E (P o l y m e r s c i e n c e 製造、製品名 : H a l o c a r b o n 1000N) 5 g、ブチルアクリレート (b u t y l a c r y l a t e 、 B A) 52 g、4 - ヒドロキシブチルアクリレート (4 - h y d r o x y b u t y l a c r y l a t e 、 H B A) 3 g を溶媒ジメチルホルムアミド (D M F) 60 mL に投入し、窒素条件下で 1 時間攪拌した。

30

【0176】

(2 段階) 次いで、A T R P 反応触媒である $CuCl_2 \cdot 0.0043 g$ 、リガンドとして TPMA $0.019 g$ 、還元剤としてアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) $0.12 g$ を投入した後、窒素条件下で $60^\circ C$ で 48 時間攪拌しながら A T R P 重合反応を行った。このとき、単量体転換率は 50 % であった。反応物の温度を $60^\circ C$ に維持しながらエアバブルして重合反応を終了し、重合防止剤であるブチル化ヒドロキソトルエン (B u t y l a t e d h y d r o x y t o l u e n e 、 B H T) $0.0015 g$ を投入した。続けて、ジラウリン酸ジブチルスズ (D i b u t y l t i n d i l a u r a t e 、 D B T D L) $0.13 g$ 、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート (2 - a c r y l o y l o x y e t h y l i s o c y a n a t e 、 A O I) $2.94 g$ を投入して 24 時間縮合反応を行った。

40

【0177】

(3 段階) 反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させて精製溶媒 (ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 2 体積比) に投入した後、 $-30^\circ C$ 以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体と DMF、その他の不純物を除去した。

50

取得された高分子を真空条件で24時間乾燥させ、ポリクロロトリフルオロエチレン-g-ポリ(ブチルアクリレート-r-ヒドロキシブチルアクリレート-r-アクリロイルオキシエチルイソシアネート)(PCTFE-g-P(BA-r-HBA-r-AOI))(A2)(q1':q2'の重量比=1:0.02(99.8:0.2)、重量平均分子量(Mw)24,000、Mw/Mn(PDI:Poly Diversity Index:多分散性指数)=1.2))を収得した(下記表1参照)。

【0178】

実施例3.

(1段階)250mLフラスコでフッ素系重合体であるPCTFE(Polymer Science製造、製品名:Halocarbon 1000N)2.5g、ブチルアクリレート(BA)52g、4-ヒドロキシブチルアクリレート(HBA)3gを溶媒のジメチルホルムアミド(DMF)60mLに投入し、窒素条件下で1時間攪拌した。

10

【0179】

(2段階)次いで、ATRP反応触媒であるCuCl₂0.0043g、リガンドとしてTPMA0.019g、還元剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.12gを前記フラスコに投入した後、窒素条件下で60℃で48時間攪拌しながらATRP重合反応を行った。このとき、単量体転換率は50%であった。反応物の温度を60℃に維持しながらエアバブルして重合反応を終了し、重合防止剤であるブチル化ヒドロキシルエン0.0015gを投入した。続けて、ジラウリン酸ジブチルスズ(DBTDL)0.13g、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(AOI)2.94gを投入して24時間縮合反応を行った。

20

【0180】

(3段階)反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させて精製溶媒(ジエチルエーテル:ヘキサン=1:2体積比)に投入した後、-30℃以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体とDMF、その他の不純物を除去した。取得された高分子を真空条件で24時間乾燥させ、ポリクロロトリフルオロエチレン-g-ポリ(ブチルアクリレート-r-ヒドロキシブチルアクリレート-r-アクリロイルオキシエチルイソシアネート)(PCTFE-g-P(BA-r-HBA-r-AOI))(A3)(q1':q2'の重量比=1:0.02(99.8:0.2)、重量平均分子量(Mw)34,000、Mw/Mn(PDI:Poly Diversity Index:多分散性指数)=1.6))を収得した(下記表1参照)。

30

【0181】

実施例4.

(1段階)250mLフラスコでフッ素系重合体であるPCTFE(Polymer Science製造、製品名:Halocarbon 1000N)5g、エトキシエチルアクリレート(2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate、EEA)26g、ブチルアクリレート(BA)23g、4-ヒドロキシブチルアクリレート(HBA)3gを溶媒のジメチルホルムアミド(DMF)60mLに投入し、窒素条件下で1時間攪拌した。

【0182】

(2段階)次いで、ATRP反応触媒であるCuCl₂0.0035g、リガンドとしてTPMA0.015g、還元剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.10gを前記フラスコに投入した後、窒素条件下で60℃で48時間攪拌しながらATRP重合反応を行った。このとき、単量体転換率は55%であった。反応物の温度を60℃に維持しながらエアバブルして重合反応を終了し、重合防止剤であるブチル化ヒドロキシルエン0.0015gを投入した。続けて、ジラウリン酸ジブチルスズ(DBTDL)0.13g、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(AOI)2.94gを投入して24時間縮合反応を行った。

40

【0183】

(3段階)反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させ

50

て精製溶媒（ジエチルエーテル：ヘキサン = 1：2 体積比）に投入した後、 -30 以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体と DMF、その他の不純物を除去した。取得された高分子を真空条件で 24 時間乾燥させ、ポリクロロトリフルオロエチレン-g-ポリ（ブチルアクリレート-r-エトキシエチルアクリレート-r-ヒドロキシブチルアクリレート-r-アクリロイルオキシエチルイソシアネート）（PCTFE-g-P(BA-r-EEA-r-HBA-r-AOI)）（A4）（ $q1' : q2'$ の重量比 = 1：0.02（99.8：0.2）、重量平均分子量（Mw）26,000、Mw/Mn（PDI：Poly Diversity Index：多分散性指数）= 1.3））を取得した（下記表 1 参照）。

【0184】

実施例 5 .

（1段階）250 mL フラスコでフッ素系重合体である PVDF-PCTFE-PTFE（Polymer science 製造）6.0 g、ブチルアクリレート（BA）7.5 g を溶媒のジメチルホルムアミド（DMF）60 mL に投入し、窒素条件下で 1 時間撹拌した。

【0185】

（2段階）次いで、ATRP 反応触媒である $CuCl_2 \cdot 0.0035$ g、リガンドとして TPMA 0.015 g、還元剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.10 g を前記フラスコに投入した後、窒素条件下で 60 で 48 時間撹拌しながら ATRP 重合反応を行った。このとき、単量体転換率は 55% であった。

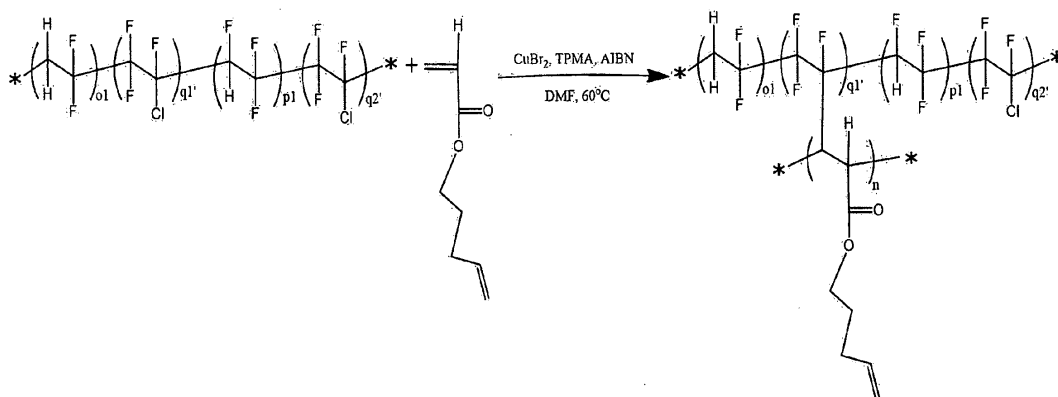
【0186】

（3段階）反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させて精製溶媒（ジエチルエーテル：ヘキサン = 1：2 体積比）に投入した後、 -30 以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体と DMF、その他の不純物を除去した。取得された高分子を真空条件で 24 時間乾燥させ、PVDF-co-(PCTFE-g-P(BA))-co-PTFE（A5）（ $q1' : o1 : p1 : q2'$ の重量比 = 50：20：25：5、重量平均分子量（Mw）12,000、Mw/Mn（PDI：Poly Diversity Index：多分散性指数）= 1.2））を取得した（下記反応式 1 及び表 1 参照）。

【0187】

【化 8】

[反応式 1]



【0188】

実施例 6 .

（1段階）250 mL フラスコでフッ素系重合体として PVDF-PCTFE（Pol

10

20

30

40

50

ymer science 製造) 6.0 g、ブチルアクリレート (BA) 7.5 g を溶媒のジメチルホルムアミド (DMF) 60 mL に入れ、窒素条件下で 1 時間攪拌した。

【0189】

(2 段階) 次いで、ATRP 反応触媒である $\text{CuCl}_2 \cdot 0.0035 \text{ g}$ 、リガンドとして TPMA 0.015 g 、還元剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.10 g を前記フラスコに投入した後、窒素条件下で 60 で 96 時間攪拌しながら ATRP 重合反応を行った。このとき、単量体転換率は 65% であった。

【0190】

(3 段階) 反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させて精製溶媒 (ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 2 体積比) に投入した後、-30 以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体と DMF、その他の不純物を除去した。取得された高分子を真空条件で 24 時間乾燥させ、PVDF-co-(PCTFE-g-P(BA)) (A6) ($q_1' : o_1 : q_2'$ の重量比 = 68 : 25 : 7、重量平均分子量 (Mw) 25,000、Mw/Mn (PDI : Poly Diversity Index : 多分散性指数) = 1.2) を取得した (下記表 1 参照)。

【0191】

比較例 1 . 線状共重合体の製造 (B1)

(1 段階) 500 mL フラスコでエトキシエチルアクリレート (EEA) 26 g、ブチルアクリレート (BA) 23 g、HBA 3 g、分子量調節剤としてドデシルメルカプタン (Dodecyl mercaptane) 0.26 g を溶媒の DMF 200 mL に入れ、窒素条件下で 1 時間攪拌した。

【0192】

(2 段階) ラジカル開始剤として AIBN 0.25 g を投入し、窒素雰囲気下に 70 で 20 時間攪拌しながら ATRP 重合反応を行った。このとき、単量体転換率は 95% であった。反応物の温度を 60 に維持しながらエアバブルして重合反応を終了し、重合防止剤であるブチルヒドロキシトルエン 0.0015 g を投入した。続けて、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTDL) 0.13 g 、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート (AOI) 2.94 g を投入して 24 時間縮合反応を行った。

【0193】

(3 段階) 反応を完了した後、生成された高分子をアルミナショートカラムに通過させて精製溶媒 (ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 2 体積比) に投入した後、-30 以下で再沈殿し、反応に参加していない未反応単量体と DMF、その他の不純物を除去した。取得された高分子を真空条件で 24 時間乾燥させ、EEA/BA/HBA/AOI 線状高分子 (B1) (重量平均分子量 (Mw) 28,000、Mw/Mn (PDI : Poly Diversity Index : 多分散性指数) = 1.6) を取得した。これを下記表 1 に示した (下記表 1 参照)。

【0194】

比較例 2 . 線状共重合体の製造 (B2)

(1 段階) 250 mL フラスコで重合開始剤として 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) 0.2 g を溶媒の 1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン (1,1,2-trichlorotrifluoroethane) 60 mL に入れ、窒素条件下で -15 に冷却された反応器で 1 時間攪拌した。

【0195】

(2 段階) 次いで、ビニリデンフルオライド (VDF) 8 g 及びヘキサフルオロプロピレン (HFP) 2 g をそれぞれ投入した。ラジカル重合開始のために 65 を維持しながら 24 時間攪拌した後、回転式真空蒸発濃縮器を用いて溶媒を除去してメタノールで複数回洗浄し、取得された高分子を乾燥して PVDF-co-HFP 高分子 (B2) (重量平均分子量 (Mw) 55,000、Mw/Mn (PDI : Poly Diversity Index : 多分散性指数) = 1.1) を製造した (下記表 1 参照)。

【0196】

10

20

30

40

50

比較例 3 . 線状共重合体の製造 (B 3)

(線状共重合体の製造)

4 リットル反応器に 2 4 5 5 g の脱塩水と 0 . 6 3 g の M E T H O C E L (登録商標) K 1 0 0 G R 懸濁剤を順次導入した後、反応器を排気処理して 1 b a r の窒素で加圧してから、イソドデカンに溶解させた重合開始剤 (7 5 体積 % t - アミルパー (ビバル酸)) 8 . 5 5 g と、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 1 0 7 g 及びビニリデンフルオライド (V D F) 9 4 7 g を反応器に投入した。次いで、反応器を 1 1 0 b a r の最終圧力に至るように 5 2 まで徐々に加熱した後、5 5 を維持した状態で 1 9 . 9 6 g / l のヒドロキシエチルアクリレート (H E A) 水溶液を投入した。1 1 0 b a r 圧力下に 8 時間 5 0 分間攪拌して重合反応を実施した。

10

【 0 1 9 7 】

重合反応の完了後、回転式真空蒸発濃縮器を用いて溶媒を除去してメタノールで複数回洗浄し、取得された高分子を乾燥して線状の V D F - H F P - H E A 高分子を製造した (収得 : 1 , 0 2 5 g (収得率 : 4 2 %) 、重量平均分子量 (M w) : 6 7 , 0 0 0 、 2 . 3 モル % の H F P 及び 1 . 0 モル % の H E A) 。

【 0 1 9 8 】

(金属ペンダント基を含む線状共重合体の製造)

3 0 m L の N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 及び 0 . 6 5 g のリチウムパークロレート (L i C l O 4) を完全に溶解されるまで室温で攪拌しながら、N M P に溶解された濃度 0 . 2 M の透明な単相 L i C l O 4 溶液を得た。

20

【 0 1 9 9 】

その後、前記溶液に、前記で製造された線状の V D F - H F P - H E A 重合体 6 g を室温で添加して溶解した後、攪拌しながら 6 g のテトラエトキシシラン (T E O S) 及び 6 m L の 0 . 1 M の H C l 水溶液を少量ずつ滴下した。

【 0 2 0 0 】

6 0 分で約 1 時間混合した後、T E O S が S i O 2 に完全に加水分解 / 重縮合反応し、S i O 2 ペンダント基を含む線状のフッ素系重合体 (P V D F - H F P - H E A) を取得した。

【 0 2 0 1 】

比較例 4 . 線状共重合体の製造 (B 4)

反応器にイオン交換水 7 8 0 0 g 、メチルセルロース (信越化学工業 (株) 、 M E T O L O S E S M - 1 0 0) 4 . 2 g 、アクリロイルオキシジエチルコハク酸 (A E S) 3 . 3 g 、 5 0 w t % のジ - i - プロピルパーオキシジカーボネート (I P P) - フレオン溶液 2 5 . 5 g 、フッ化ビニリデン (V D F) 2 7 0 0 g 、 H F P 3 0 0 g を投入し、2 9 まで昇温しながら攪拌した。

30

【 0 2 0 2 】

その後、5 0 w t % のアクリロイルオキシジエチルコハク酸 - メタノール溶液を 0 . 1 g / 分の速度で 3 2 . 1 g の量を徐々に添加し、2 9 で 2 3 時間攪拌して重合反応を実施した。

【 0 2 0 3 】

重合反応の終了後、重合体スラリーを回転式真空蒸発濃縮器を用いて溶媒を除去してメタノールで複数回洗浄し、取得された高分子を乾燥して線状のフッ素系重合体 (V D F - H F P - A E S) を製造した (収得率 : 4 6 % 、重合率 : 8 4 % 、インヒラント粘度 : 2 . 1 2 d l / g 、重量平均分子量 (M w) : 3 5 , 0 0 0 、 V D F : 9 6 . 7 3 モル % 、 H F P : 2 . 9 5 モル % 、 A E S : 0 . 3 2 モル %) 。

40

【 0 2 0 4 】

比較例 5 .

反応器内で N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) に P V D F (P o l y m e r s c i e n c e 製造) 7 . 0 g を溶解し、酸素バブル下に 7 0 で 2 4 時間 P V D F に対する酸化反応を実施した。

50

【0205】

その後、前記反応器に重量平均分子量1,100であるポリエチレングリコールジアクリレート7.5gを投入し、70℃で12時間程度の重合反応を実施してから、反応終了後、回転式真空蒸発濃縮器を用いて溶媒を除去した。

【0206】

その後、メタノールで複数回洗浄し、取得された高分子を乾燥して主鎖としてポリフッ化ビニリデンを含み、ペンダント基としてポリエチレングリコールジアクリレートを含む重合体(PVDF-g-PEGDA)を製造した(フッ素系重合体の主鎖:ポリエチレングリコールジアクリレート単位の重量比=70:30、収得率:45%、重合率:55%、重量平均分子量(Mw):150,000)。

【0207】

【表1】

	主鎖(A) (フッ素系重合体)	グラフトされた単位(B)		A:Bの重量比
		種類	重量比	
実施例1	PCTFE	PA	-	15:85
実施例2	PCTFE	BA/HBA/AOI	50:44:6	15:85
実施例3	PCTFE	BA/HBA/AOI	50:44:6	8:92
実施例4	PCTFE	EEA/BA/HBA/AOI	30:20:44:6	15:85
実施例5	PVDF-PCTFE-PTFE	BA	-	15:85
実施例6	PVDF-PCTFE	BA	-	10:90
比較例1	-	EEA/BA/HBA/AOI	30:20:44:6	0:100
比較例2	PVDF-HFP	-	-	100:0
比較例3	VDF-HFP-HEA	-	-	100:0
比較例4	VDF-HFP-AES	-	-	100:0
比較例5	PVDF	EGDMA	-	70:30

【0208】

[二次電池の製造]

実施例7.

(高分子電解質用組成物)

1MのLiPF₆が溶解された有機溶媒(エチレンカーボネート(EC):エチルメチルカーボネート(EMC)=3:7体積比)95.5gに実施例1の共重合体(A1)1g、重合開始剤(AIBN)0.5g及び添加剤としてビニレンカーボネート3gを投入して高分子電解質用組成物を製造した。

【0209】

(リチウム二次電池の製造)

正極活物質として(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂;NCM)97.5重量%、導電材としてカーボンブラック(carbon black)1.5重量%、バインダーとしてPVDF1重量%を溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加して正極合剤スラリーを製造した。前記正極合剤スラリーを厚さが20μm程度の正極集電体であるアルミニウム(Al)薄膜に塗布後に乾燥させ、ロールプレス(roll press)を実施して正極を製造した。

【0210】

負極として人造黒鉛電極を用いた。

【 0 2 1 1 】

前記正極及び負極の間にポリエチレン（PE）からなる分離膜を挿入して電極組立体を製造した後、電池ケースに収納して前記製造されたゲルポリマー電解質用組成物を注入してから2日放置後、60℃で24時間加熱してゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を製造した。

【 0 2 1 2 】

実施例 8 .

実施例 1 の共重合体の代わりに実施例 2 の共重合体（A 2）を用いることを除いては、前記実施例 7 と同一の方法で高分子電解質用組成物、及びこれを重合して製造されたゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を製造した。

10

【 0 2 1 3 】

実施例 9 .

実施例 1 の共重合体の代わりに実施例 3 の共重合体（A 3）を用いることを除いては、前記実施例 7 と同一の方法で高分子電解質用組成物、及びこれを重合して製造されたゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を製造した。

【 0 2 1 4 】

実施例 1 0 .

1 M の LiPF_6 が溶解された有機溶媒（EC : EMC = 3 : 7 体積比）95.5 g に実施例 1 の共重合体（A 1）2 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g 及び添加剤としてビニレンカーボネート 2 g を投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表 2 参照）。

20

【 0 2 1 5 】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例 7 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 2 1 6 】

実施例 1 1 .

1 M の LiPF_6 が溶解された有機溶媒（EC : EMC = 3 : 7 体積比）97.49 g に実施例 5 の共重合体（A 5）0.01 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g 及び添加剤としてビニレンカーボネート 2 g を投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表 2 参照）。

【 0 2 1 7 】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例 7 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

30

【 0 2 1 8 】

実施例 1 2 .

1 M の LiPF_6 が溶解された有機溶媒（EC : EMC = 3 : 7 体積比）87.5 g に実施例 5 の共重合体（A 5）10 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g 及び添加剤としてビニレンカーボネート 2 g を投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表 2 参照）。

【 0 2 1 9 】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例 7 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

40

【 0 2 2 0 】

実施例 1 3 .

1 M の LiPF_6 が溶解された有機溶媒（EC : EMC = 3 : 7 体積比）67.5 g に実施例 5 の共重合体（A 5）30 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g 及び添加剤としてビニレンカーボネート 2 g を投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表 3 参照）。

【 0 2 2 1 】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例 7 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 2 2 2 】

実施例 1 4 .

50

1 MのLiPF₆が溶解された有機溶媒（エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝3：7体積比）72.5 gに実施例5の共重合体（A5）25 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g及び添加剤としてビニレンカーボネート2 gを投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表2参照）。

【0223】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例7と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0224】

実施例15.

1 MのLiPF₆が溶解された有機溶媒（エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝3：7体積比）96.5 gに実施例6の共重合体（A6）1 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g及び添加剤としてビニレンカーボネート2 gを投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表2参照）。

10

【0225】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例7と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0226】

実施例16.

1 MのLiPF₆が溶解された有機溶媒（エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝3：7体積比）96.5 gに実施例5の共重合体（A5）1 g、重合開始剤（AIBN）0.5 g及び添加剤としてビニレンカーボネート2 gを投入して高分子電解質用組成物を製造した（下記表2参照）。

20

【0227】

前記高分子電解質用組成物を含むことを除いては、実施例7と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0228】

実施例17.

実施例1の共重合体の代わりに実施例4の共重合体（A4）を用いることを除いては、前記実施例7と同一の方法で高分子電解質用組成物、及びこれを重合して製造されたゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を製造した。

30

【0229】

比較例6.

実施例1の共重合体の代わりに比較例1で製造された共重合体（B1）を用いることを除いては、前記実施例7と同一の方法で高分子電解質用組成物、及びこれを重合して製造されたゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を製造した。

【0230】

比較例7.

実施例1の共重合体の代わりに比較例2で製造された共重合体（B2）を用いることを除いては、前記実施例7と同一の方法で高分子電解質用組成物、及びこれを重合して製造されたゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池を製造した。

40

【0231】

比較例8.

10 gのNMPに比較例3で製造された共重合体7 gとSiO₂ 2 gを分散させた後、テフロン（登録商標）シートに塗布し、60℃で24時間乾燥して20 μm厚さの電解質層を形成した。

【0232】

（リチウム二次電池の製造）

前記製造された電解質層を正極と負極との間に積層してセルを製造した後、電解液（EC/EMC＝3/7、1 M LiPF₆、3% VC、0.1% AIBN）を注入した。注入が完了したセルを2日間放置した後、60℃で24時間加熱してゲルポリマー電解質

50

を含むリチウム二次電池を製造した。

【0233】

比較例9。

比較例3の共重合体の代わりに比較例4の共重合体を用いることを除いては、前記比較例8と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0234】

比較例10。

比較例3の共重合体の代わりに比較例5の共重合体を用いることを除いては、前記比較例8と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0235】

実験例

実験例1．高分子電解質用組成物の粘度の評価

実施例7から11、実施例15及び実施例16で製造された高分子電解質用組成物と、比較例6で製造された高分子電解質用組成物との粘度を25℃で粘度測定器(Tokisangyo社製Viscometer TV-22)を用いて測定し、その結果を下記表2に示した。

【0236】

実験例2．高分子電解質用組成物のイオン伝導度の評価(1)

実施例7から12及び実施例14から17で製造された高分子電解質用組成物と、比較例6で製造された高分子電解質用組成物とを用いて試片を製作した。前記試片は、ASTM standard D638 (Type V specimens)を介して一括的に製作した。

【0237】

次いで、前記試片の上部に金(Au)電極を1mm直径の円形にスパッタ(sputter)法を用いてコーティングし、25℃で交流インピーダンス測定法を用いて測定した。前記イオン伝導度は、VMP3測定装置と精密インピーダンス分析機(4294A)を周波数帯域100MHzから0.1Hzで測定した。測定の結果を下記表2に示した。

【0238】

10

20

30

40

50

【表 2】

	共重合体			粘度 (cP)	イオン伝導度 (S/cm)
	共重合体	重量平均分子量 (Mw)	含量 (重量%)		
実施例 7	A1	20,000	1	4.1	9.0×10^{-3}
実施例 8	A2	24,000	1	4.4	8.8×10^{-3}
実施例 9	A3	34,000	1	4.7	8.6×10^{-3}
実施例 10	A1	20,000	2	4.3	8.7×10^{-3}
実施例 11	A5	12,000	0.01	3.9	9.1×10^{-3}
実施例 12	A5	12,000	10	-	7.02×10^{-3}
実施例 14	A5	12,000	25	-	6.02×10^{-3}
実施例 15	A6	25,000	1	4.8	8.66×10^{-3}
実施例 16	A5	12,000	1	4.2	8.78×10^{-3}
実施例 17	A4	26,000	1	-	8.40×10^{-3}
比較例 6	B1	28,000	1	5.0	6.0×10^{-3}

10

20

【0239】

前記表 2 を参照すると、実施例 7 から 11、実施例 15 及び実施例 16 で製造された高分子電解質用組成物の粘度は 4.8 cP 以下である一方、実施例 7 から 9 と同量の高分子電解質用重合体を含む比較例 6 の高分子電解質用組成物の粘度は 5.0 cP と上昇されたことが分かる。

【0240】

また、前記表 2 を参照すると、実施例 7 から 12 及び実施例 14 から実施例 17 で製造された高分子電解質用組成物を用いて製造された試片は、25 でイオン伝導度が 6.02×10^{-3} 以上である一方、比較例 6 で製造された高分子電解質用組成物を用いて製造された試片の場合、25 でのイオン伝導度が 6.0×10^{-3} で、実施例 7 から 12 及び実施例 14 から実施例 17 で製造された高分子電解質用組成物に比べて低下したことが分かる。このとき、高分子電解質用共重合体の含量が高い実施例 14 の高分子電解質用組成物の場合、粘度が増加し、実施例 7 から 12、実施例 15 から実施例 17 で製造された高分子電解質用組成物よりイオン伝導度が低くなったことが分かる。

30

【0241】

一方、比較例 8 から 10 で製造された重合体の場合、電解液に溶解されないため、イオン伝導度評価試片を製造することができず、粘度及びイオン伝導度の測定が不可であった。

40

【0242】

実験例 3 . 電気化学的安定性の評価

前記実施例 7 から 16 で製造された二次電池と比較例 6 及び 7 で製造された二次電池のそれぞれに対してリニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry, LSV) による電気化学的 (酸化) 安定性を測定した。測定は、三電極システム (作業電極: 白金ディスク、カウンター電極: 白金、基準電極: リチウム金属) 下でポテンショスタット (potentiostat (EG&G社、model 270A)) を用い、測定温度は 60 であった。その結果を下記表 3 に示した。

【0243】

実験例 4 . 電極安定性の評価

50

前記実施例 7 から 16 で製造された二次電池と比較例 6 及び 7 で製造された二次電池をそれぞれ 4.25 V の電圧条件下で、SOC 100% (44.3 mAh) まで完全充電を実施した。その後、25 で、0.7 / min の昇温速度で 120 まで温度を上昇した後、120 の温度範囲で約 100 分間温度を維持させた (第 1 温度維持区間)。その後、再び 0.7 / min の昇温速度で 150 まで温度を上昇した後、150 の温度範囲で約 100 分間温度を維持させた (第 2 温度維持区間)。その後、再び 0.7 / min の昇温速度で 200 まで温度を上昇した後、200 の温度範囲で約 100 分間温度を維持させた (第 3 温度維持区間)。

【0244】

前記のような温度条件に露出されたリチウム二次電池の内部発熱量を MMC 装置 (Multiple Module Calorimeter、NETZSCH 社、MMC274) を用いて測定し、その結果を下記表 3 に示した。

【0245】

【表 3】

	共重合体			OFF-Set voltage(V)	電池発熱量 (J/g)
	共重合体	重量平均分子量 (Mw)	含量 (重量%)		
実施例 7	A1	20,000	1	5.16	94
実施例 8	A2	24,000	1	5.20	82
実施例 9	A3	34,000	1	5.03	89
実施例 10	A1	20,000	2	5.20	86
実施例 11	A5	12,000	0.01	5.30	94
実施例 12	A5	12,000	10	5.54	62
実施例 13	A5	12,000	30	5.68	34
実施例 14	A5	12,000	25	5.63	46
実施例 15	A6	25,000	1	5.01	92
実施例 16	A5	12,000	1	5.40	78
比較例 6	B1	28,000	1	4.70	126
比較例 7	B2	55,000	1	測定不可	

【0246】

前記表 3 を参照すると、比較例 6 で製造された二次電池は、酸化開始電圧が約 4.7 V と示される一方、本発明の実施例 7 から 16 で製造されたリチウム二次電池は、約 5.01 V 以上で酸化開始電圧を示したので、優れた電気化学的 (酸化) 安定性を示すことを確認した。

【0247】

このような結果から、本発明のゲルポリマー電解質を含む実施例 7 から 16 で製造されたリチウム二次電池の場合、比較例 6 の二次電池より酸化安定性が向上したことを確認することができる。

【0248】

また、前記表 3 を参照すると、本発明の実施例 7 から 16 で製造された二次電池の発熱量は 94 J/g 以下である一方、比較例 6 で製造された二次電池の発熱量が 126 J/g と上昇したことが分かる。

【0249】

一方、実施例14の二次電池の場合、高分子電解質用共重合体の含量が高くてイオン伝導度は低下したが、電池化学的安全性及び電極安定性の評価は相対的に向上したことが分かる。

【0250】

一方、比較例7で製造されたりチウム二次電池の場合、高分子電解質用重合体(B2)が高分子電解質用組成物溶液に均一に溶解されないため、電池化学的安全性及び電極安定性の評価を実施することができなかった。

【0251】

実験例5．初期発現容量の評価

実施例7で製造された二次電池と比較例8から10で製造された二次電池をそれぞれ0.1C CCで活性化した後、デガスを進行した。

【0252】

その後、25℃で定電流-定電圧(CC-CV)充電条件で4.20Vまで0.33C CCで充電した後、0.05Cカレントカット(current cut)を進行し、CC条件で2.5Vまで0.33Cで放電した。前記充放電を1サイクルとして3サイクルを進行した。

【0253】

その後、PNE-0506充放電器を用いて初期放電容量を測定し、その結果を下記表4に示した。

【0254】

【表4】

	25℃初期放電容量(%)
実施例7	99.3
比較例8	42.4
比較例9	48.5
比較例10	74.6

【0255】

前記表4を参照すると、比較例8から10で製造された二次電池の初期放電容量は74.6%以下で、実施例7で製造された二次電池に比べて大きく劣化したことが分かる。よって、比較例8から10で製造されたりチウム二次電池は初期容量の発現が低いことが分かる。

【0256】

すなわち、線状共重合体を含む電解質層を備えた比較例8及び9の二次電池の場合は、高分子の剛性(rigidity)のためイオン伝達特性が低下し、これによる初期放電容量も低減するという効果を示す。

【0257】

一方、アクリレート系単量体から誘導された単位がグラフトされた共重合体を含む電解質層を備えた比較例10の二次電池は、主鎖であるフッ素系重合体に対するアクリレート系単量体又はアクリレート系重合体から誘導された単位の重量比が60重量比未満と低いいため、高分子電解質用共重合体の表面エネルギーが低下するとともに、高分子電解質用組成物溶液に対する高分子電解質用共重合体の溶解度が低くなるにつれて、セル内での不均一性が誘発され、可溶Li⁺イオンが損失され、これに伴って実施例7の二次電池に比べ初期放電容量効率が低下することが分かる。

フロントページの続き

- ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 キョン・ホ・アン
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 ス・ジョン・キム
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 チョル・ヘン・イ
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 ソン・ス・ユン
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 審査官 結城 佐織
 (56)参考文献 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 9 - 0 0 3 0 5 8 3 (K R , A)
 中国特許出願公開第 1 0 7 3 5 3 3 7 0 (C N , A)
 中国特許出願公開第 1 0 3 3 8 7 6 4 2 (C N , A)
 国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 3 9 7 1 (W O , A 1)
 韓国登録特許第 1 0 - 0 7 9 6 9 8 9 (K R , B 1)
 韓国登録特許第 1 0 - 0 7 9 6 9 9 0 (K R , B 1)
 特開 2 0 0 2 - 1 1 7 8 9 9 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 3 4 2 7 6 7 (U S , A 1)
 HU XIN et al. , Poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) Modification via Organ
 ocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization , MACROMOLECULAR RAPID COMMUNI
 CATIONS , 2017年 , vol.38, no.21 , page 1700399(1-7)
 (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 M 1 0 / 0 5 2