

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7048839号
(P7048839)

(45)発行日 令和4年4月6日(2022.4.6)

(24)登録日 令和4年3月29日(2022.3.29)

(51)国際特許分類

H 0 1 M	10/0565(2010.01)	F I	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 10 (全22頁)

(21)出願番号	特願2020-529382(P2020-529382)	(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	平成31年2月1日(2019.2.1)	(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(65)公表番号	特表2021-504916(P2021-504916 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和3年2月15日(2021.2.15)	(72)発明者	ウォン・キョン・シン 大韓民国・テジョン・34122・ユソ ン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/001477	(72)発明者	キョン・ホ・アン 大韓民国・テジョン・34122・ユソ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2019/156460		
(87)国際公開日	令和1年8月15日(2019.8.15)		
審査請求日	令和2年5月28日(2020.5.28)		
(31)優先権主張番号	10-2018-0016527		
(32)優先日	平成30年2月9日(2018.2.9)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質および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】

表面にエチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成された多孔性基材と、前記無機物纖維と結合され、(メタ)アクリレート基を含むオリゴマーが三次元構造で結合されたポリマーネットワークを含む高分子化合物と、リチウム塩と、を含む、固体高分子電解質。

【請求項2】

前記エチレン性不飽和基が、ビニル基、アクリルオキシ基、およびメタアクリルオキシ基からなる群から選択される少なくとも1つ以上である、請求項1に記載の固体高分子電解質。

【請求項3】

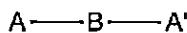
前記オリゴマーがオキシアルキレン基をさらに含む、請求項1または2に記載の固体高分子電解質。

【請求項4】

前記オリゴマーが、下記化学式1で表されるものである、請求項1から3の何れか一項に記載の固体高分子電解質。

【化 1】

(化学式 1)



(前記化学式 1 中、
前記 A および A' は、それぞれ独立して、(メタ)アクリレート基を含む単位であり、
前記 B は、オキシアルキレン基を含む単位である。)

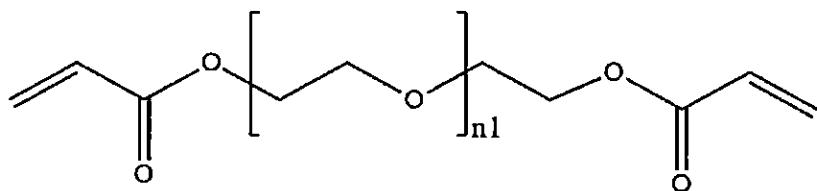
10

【請求項 5】

前記オリゴマーは、下記化学式 1 - 1 ~ 化学式 1 - 5 で表される化合物から選択される少
なくとも 1 つ以上を含む、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の固体高分子電解質。

【化 2】

(化学式 1 - 1)

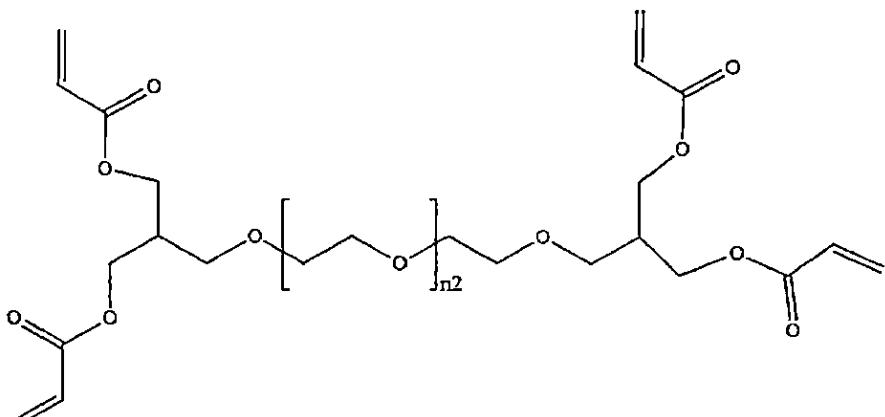


20

(前記化学式 1 - 1 中、前記 n1 は 1 ~ 2, 000 である。)

【化 3】

(化学式 1 - 2)



30

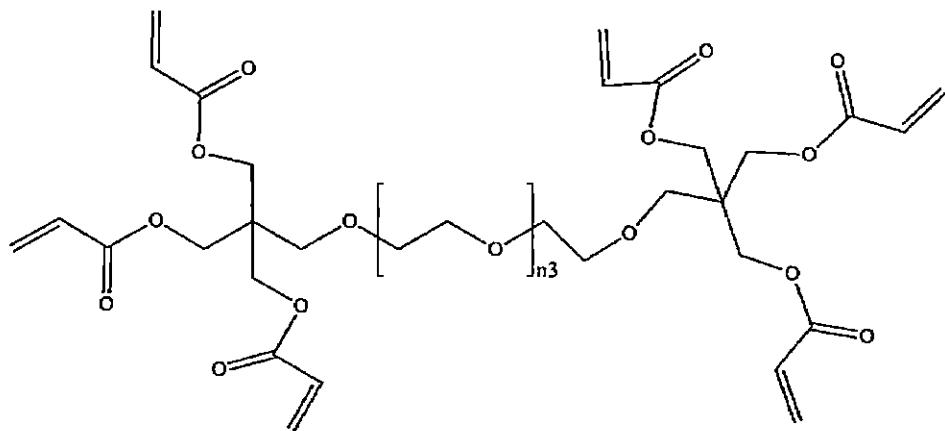
40

(前記化学式 1 - 2 中、前記 n2 は 1 ~ 2, 000 である。)

50

【化 4】

(化学式 1 - 3)

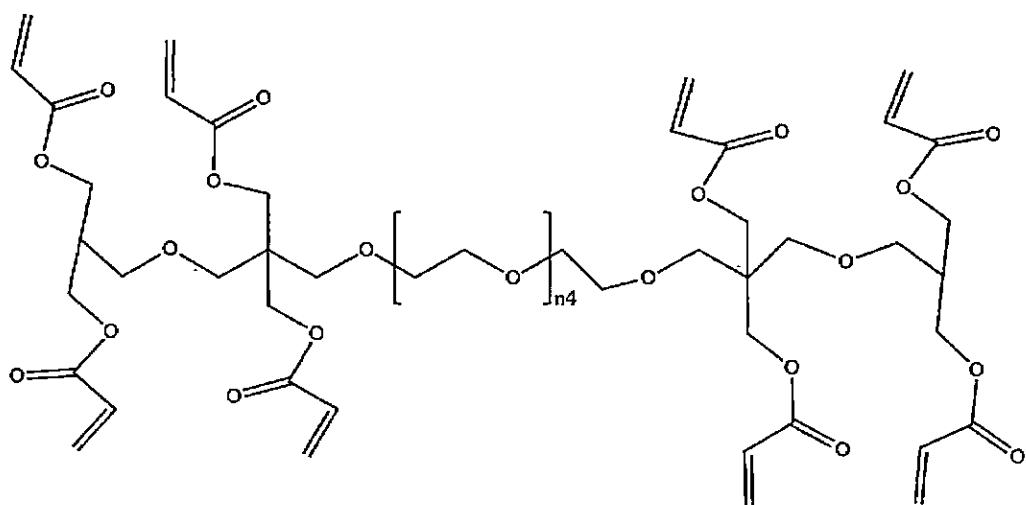


10

(前記化学式 1 - 3 中、前記 n 3 は 1 ~ 2 , 0 0 0 である。)

【化 5】

(化学式 1 - 4)



20

30

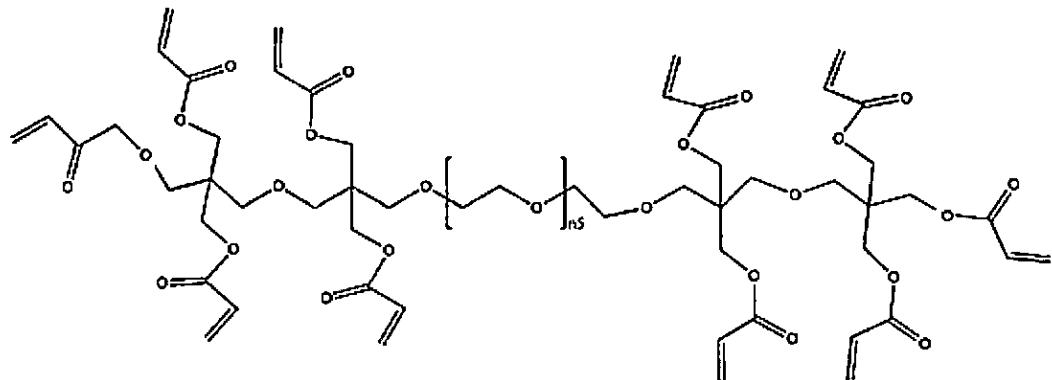
(前記化学式 1 - 4 中、前記 n 4 は 1 ~ 2 , 0 0 0 である。)

40

50

【化 6】

(化学式 1 - 5)



10

(前記化学式 1 - 5 中、前記 n 5 は 1 ~ 2 , 0 0 0 である。)

20

【請求項 6】

前記無機物纖維の直径が 0 . 0 1 μm ~ 1 0 μm である、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の固体高分子電解質。

【請求項 7】

前記多孔性基材の厚さが 1 μm ~ 2 0 0 μm である、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の固体高分子電解質。

【請求項 8】

前記多孔性基材の気孔率が 1 0 % ~ 8 0 % である、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の固体高分子電解質。

【請求項 9】

30

(メタ)アクリレート基を含むオリゴマーおよびリチウム塩を溶媒に溶解させて高分子電解質用組成物を製造するステップと、

表面にエチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成された多孔性基材を前記高分子電解質用組成物でコーティングするステップと、

前記コーティングされた多孔性基材を乾燥した後、硬化させるステップと、を含む、固体高分子電解質の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の固体高分子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】

40

【0 0 0 1】

本発明は、固体高分子電解質およびそれを用いたリチウム二次電池に関し、より詳細には、エチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成された多孔性基材を含む固体高分子電解質、およびそれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

モバイル機器に関する技術開発と需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池の中でも、高いエネルギー密度と作動電位を示し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

50

【 0 0 0 3 】

近年、液体電解質の安定性の問題を克服するために、固体電解質を用いたリチウム二次電池が脚光を浴びている。

【 0 0 0 4 】

一般に、固体電解質は、ポリエチレンオキシド (P E O) 系、ポリビニルアセテート (P V A 、 polyvinyl acetate) 、ポリエチレンイミン (P E I 、 polyethyleneimine) 、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 系、ポリアクリロニトリル (P A N) 系、ポリメチルメタクリレート (P M M A) 系、またはこれらの共重合体からなる高分子化合物を主成分として含む。

【 0 0 0 5 】

一方、高分子のみからなる固体高分子電解質は機械的物性が著しく低いため、高分子のみを単独で用いるよりは、無機物をともに用いることが一般的である。しかしながら、無機物を用いると、却ってリチウムイオンの移動を妨害する恐れがあり、イオン伝導度が低下し得る。また、無機物と有機高分子化合物が混合されながら、界面抵抗が形成され、電池の性能が低下し得るという問題がある。

【先行技術文献】**【特許文献】****【 0 0 0 6 】**

【文献】韓国公開特許第 10 - 2012 - 0139058 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【 0 0 0 7 】**

本発明は、上記のような問題点を解決するためのものであって、高分子化合物と結合可能な無機物纖維で形成された多孔性基材を用いることで、イオン伝導度を一定水準以上に維持させるとともに、高温安全性および機械的性能を改善させることができる固体高分子電解質、およびそれを含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【 0 0 0 8 】**

一態様において、本発明は、エチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成された多孔性基材と、前記無機物纖維と結合され、(メタ)アクリレート基を含むオリゴマーが三次元構造で結合されたポリマーネットワークを含む高分子化合物と、リチウム塩と、を含む、固体高分子電解質を提供する。

【 0 0 0 9 】

この際、前記エチレン性不飽和基は、ビニル基、アクリルオキシ基、およびメタアクリルオキシ基からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上であってもよい。

【 0 0 1 0 】

他の態様において、本発明は、(メタ)アクリレート基を含むオリゴマーおよびリチウム塩を溶媒に溶解させて高分子電解質用組成物を製造するステップと、エチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成された多孔性基材を前記高分子電解質用組成物でコーティングするステップと、前記コーティングされた多孔性基材を乾燥した後、硬化させるステップと、を含む、固体高分子電解質の製造方法を提供する。

【 0 0 1 1 】

さらに他の態様において、本発明は、前記固体高分子電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】**【 0 0 1 2 】**

本発明に係る固体高分子電解質は、纖維形態の無機物を用いて、固体高分子電解質中のリチウムイオンの移動性を向上させることで、イオン伝導度を向上させることができる。

【 0 0 1 3 】

また、本発明に係る無機物纖維は、エチレン性不飽和基を含んでいて、有機高分子化合物

10

20

30

40

50

との結合力が高いため、単に無機物と有機高分子化合物を混合して用いる場合に比べて、無機物と有機高分子化合物の界面の間に抵抗が形成されることを最小化することにより、高温安全性を改善させることができ、電池の機械的物性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0015】

本明細書および請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常のもしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らが自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

10

【0016】

本明細書で用いられる用語は、例示的な実施例を説明するために用いられたものに過ぎず、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。

【0017】

本明細書において、「含む」、「備える」、または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、ステップ、構成要素、またはこれらの組み合わせが存在することを指定しようととするものであり、1つまたはそれ以上の他の特徴や数字、ステップ、構成要素、またはこれらの組み合わせなどの存在または付加可能性をあらかじめ排除するものではないと理解すべきである。

20

【0018】

一方、本発明で特に言及しない限り、「*」は、同一であるかまたは異なる原子もしくは化学式の末端部の間の連結された部分を意味する。

【0019】

本明細書において、重量平均分子量は、G P C (Gel Permeation Chromatograph)により測定した標準ポリスチレンに対する換算数値を意味し、特に他に規定しない限り、分子量は、重量平均分子量を意味し得る。この際、前記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ (Gel Permeation Chromatography : G P C) により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、G P C 測定システムの alliance 4 機器を安定化させる。機器が安定化されると、機器に標準試料およびサンプル試料を注入してクロマトグラムを得た後、分析方法に従って重量平均分子量を計算する (システム: Alliance 4、カラム: Ultra hydrogel linear x 2、eluent: 0.1 M の NaNO₃ (pH 7.0 phosphate buffer、flow rate: 0.1 mL/min、temp: 40、injection: 100 μl)

30

【0020】

< 固体高分子電解質 >

本発明に係る固体高分子電解質は、多孔性基材と、高分子化合物と、リチウム塩と、を含む。

40

【0021】

前記多孔性基材は、エチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成される。

【0022】

従来に用いられていた液体電解質は、電極物質が劣化し、有機溶媒が揮発する可能性が高いだけでなく、周辺温度および電池自体の温度上昇などによる発熱、発火などの安全性の問題があった。したがって、近年、固体高分子電解質に関する研究が行われている。

【0023】

一方、固体高分子電解質は、高分子化合物のみで構成される場合には、機械的物性が著しく低いため、無機物をともに用いることが一般的である。この際、無機物粒子を高分子化合物に分散させるなどの方法により製造されているが、無機物粒子は、有機高分子化合物

50

との結合力が弱いため、無機物粒子間の凝集現象が発生したり、脱離するなどの問題が存在する。

【0024】

また、無機物粒子と高分子化合物を構成するオリゴマーなどの有機化合物が物理的に混合されている場合、有機化合物と無機物粒子とが完全に結合されず、結合されなかった有機化合物と無機物粒子との間にリチウムイオンの移動が困難な空間（dead space）が生じる恐れがある。そのため、リチウムイオンの移動が阻害されてイオン伝導性が低く、無機物粒子と有機化合物との追加的な界面抵抗を発生させる恐れがある、電池の性能が低下するという問題が存在した。

【0025】

上記のような問題を克服するために、本発明では、無機物粒子に代えて、無機物纖維で形成された多孔性基材を用いることで、無機物の脱離を防止し、リチウムイオンの移動が妨害されることを抑制することにより、イオン伝導度を向上させるようにした。

【0026】

また、本発明の無機物纖維で形成された多孔性基材は、無機物纖維の表面にエチレン性不飽和基をさらに含んで、高分子化合物を構成するオリゴマーと重合反応により直接結合されることができる。したがって、高分子化合物と無機物との間に発生し得る界面抵抗を最小化し、電池の性能を改善させることができる。

【0027】

前記無機物纖維（fiber）は、当業界で通常用いられる無機物を含んでもよい。例えば、前記無機物纖維は、Si、Al、Ti、Zr、Sn、Ce、Mg、Ca、Zn、Y、Pb、Ba、Hf、およびSrからなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素を含んでもよく、好ましくは、Si、Al、Ti、およびZrからなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素を含んでもよい。

【0028】

より具体的に、前記無機物纖維としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ （PZT）、 $Pb(1-a_1)Laa_1Zr(1-b_1)Ti_b_1O_3$ （0 a_1 1、0 b_1 1、PLZT）、 $PB(Mg_3Nb_2/3)O_3 - PbTiO_3$ （PMN-PT）、 $BaTiO_3$ 、 HfO_2 （hafnia）、 $SrTiO_3$ などが挙げられ、前記挙げられた無機物は、通常、200以上の中温になっても物理的特性が変わらない特性を有している。より好ましくは、前記無機物纖維は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、および ZrO_2 からなる群から選択される少なくとも1つ以上の無機物を含んでもよい。

【0029】

一方、前記無機物纖維の直径は、0.01 μm ~ 10 μm 、好ましくは、0.01 μm ~ 9 μm 、より好ましくは、0.01 μm ~ 8 μm であってもよい。前記無機物纖維の直径が上記の範囲内である場合、前記無機物纖維で形成される多孔性基材の厚さを調節することで、電池のエネルギー密度が減少することを防止するとともに、多孔性基材の機械的物性を向上させることができる。一方、前記無機物纖維の直径は、電界放出型走査電子顕微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope、FE-SEM）のような装置により無機物纖維を観測して測定することができる。

【0030】

一方、前記無機物纖維と高分子化合物との界面接着性を向上させるために、エチレン性不飽和基を含むカップリング剤（coupling agent）を用いて、エチレン性不飽和基を無機物纖維の内部および表面に位置させることができる。この際、無機物纖維に直ちにエチレン性不飽和基を含むカップリング剤を用いてもよく、無機物纖維で多孔性基材を形成した後、前記エチレン性不飽和基を含むカップリング剤を用いてもよい。

【0031】

具体的には、前記エチレン性不飽和基は、ビニル基、アクリルオキシ基、およびメタアクリ

10

20

30

40

50

リルオキシ基からなる群から選択される少なくとも1つ以上を含んでもよい。

【0032】

通常、前記エチレン性不飽和基を有するカップリング剤としては、シラン系化合物が使用可能であり、例えば、メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アクリルオキシトリメトキシシラン、メタアクリルオキシトリメトキシシランなどが使用できる。但し、カップリング剤の種類が上記で挙げられた化合物に限定されるものではない。

【0033】

一方、前記無機物纖維で形成された多孔性基材は、前記無機物纖維で製造されたシートや不織布などを意味し、本発明に係る固体高分子電解質の骨格 (back bone) の役割をする。

10

【0034】

例えば、前記多孔性基材は、下記のような方法により製造されることができる。但し、必ずしも下記製造方法に限定されるものではない。

【0035】

先ず、溶融された無機物纖維組成物が、数千個の微気孔からなるブッシング (brushing) 装置により押出された後、押出された無機物纖維組成物が、巻取装置により引かれると同時に空気中で急冷されることで、製造しようとする直径の無機物纖維が製造される。製造された無機物纖維は、選択的に、表面コーティング工程 (サイジング工程、 sizing) 、巻取り工程、および後処理工程などを経て、シートや不織布などの様々な形態の多孔性基材として製造される。

20

【0036】

前記多孔性基材の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。多孔性基材の厚さが上記の範囲内である場合、正極および負極の段落を抑制することができ、リチウムイオンの移動性を一定水準以上に維持させ、電池性能を向上させることができる。

【0037】

前記多孔性基材の気孔率は、 $10\% \sim 80\%$ 、好ましくは、 $15\% \sim 80\%$ 、より好ましくは、 $10\% \sim 80\%$ であってもよい。前記多孔性基材の気孔率は、通気度を測定する指標であるガーレー値 (gurley value) を用いて測定する。ガーレー値とは、均一な圧力下で空気流量 (100 cm^3) が標準面積を介して透過する時にかかる時間を基準として測定する指標である。前記気孔率が上記の範囲内である場合、固体高分子電解質の機械的物性が高いながらも、リチウムイオン伝導度を向上させることができる。

30

【0038】

次に、高分子化合物について説明する。前記高分子化合物は、前記無機物纖維と結合され、(メタ)アクリレート基を含むオリゴマーが三次元構造で結合されたポリマーネットワークを含む。

【0039】

例えば、前記オリゴマーは、オキシアルキレン基をさらに含んでもよい。具体的に、前記オリゴマーは、下記化学式1で表されるものであってもよい。

40

【0040】

【化1】

(化学式1)



【0041】

前記化学式1中、前記AおよびA'は、それぞれ独立して、(メタ)アクリレート基を含む単位であり、前記Bは、オキシアルキレン基を含む単位である。

50

【0042】

具体的に、前記単位AおよびA'は、オリゴマーが三次元構造で結合されてポリマーネットワークを形成するように、(メタ)アクリレート基を含む単位である。前記単位AおよびA'は、単官能性または多官能性(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリル酸を含む単量体から誘導されるものであってもよい。

【0043】

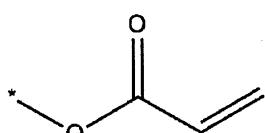
例えば、前記単位AおよびA'は、それぞれ独立して、下記化学式A-1～化学式A-5で表される単位のうち少なくとも1つ以上を含んでもよい。

【0044】

【化2】

10

(化学式A-1)

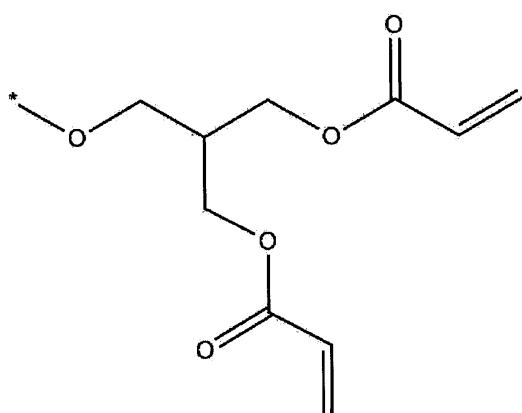


【0045】

【化3】

20

(化学式A-2)



30

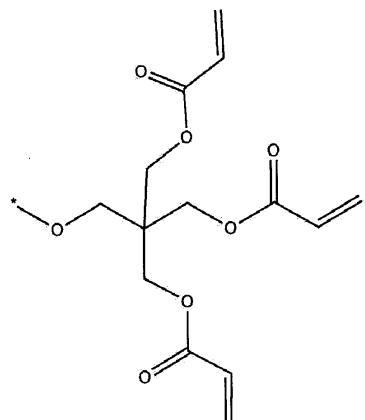
【0046】

40

50

【化4】

(化学式A-3)

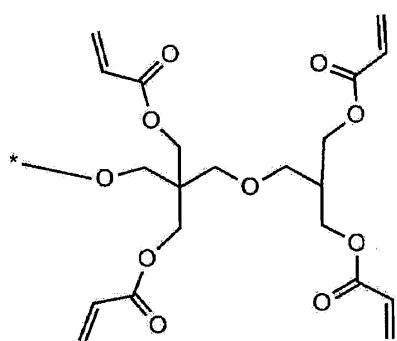


10

【0047】

【化5】

(化学式A-4)



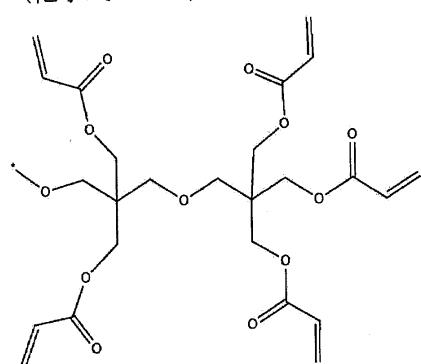
20

30

【0048】

【化6】

(化学式A-5)



40

【0049】

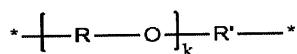
前記単位Bは、化学式B-1で表される単位を含んでもよい。

50

【0050】

【化7】

(化学式B-1)



【0051】

前記化学式B-1中、RおよびR'は、それぞれ独立して、炭素数1～10の置換されているかまたは置換されていない直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、kは1～30の整数である。

10

【0052】

また他の例として、前記化学式B-1中、前記RおよびR'は、それぞれ独立して、-CH₂CH₂-または-CH₂CH₃CH₂-であってもよい。

【0053】

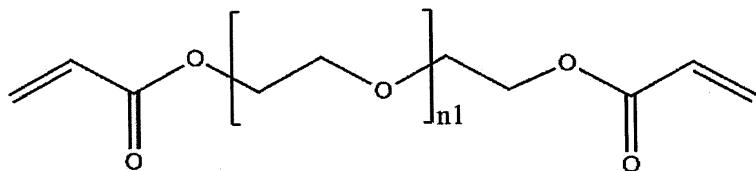
例えば、本発明の一態様によると、ポリマーネットワークを形成するオリゴマーは、下記化学式1-1～化学式1-5からなる群から選択される少なくとも1つの化合物であってもよい。

【0054】

20

【化8】

(化学式1-1)

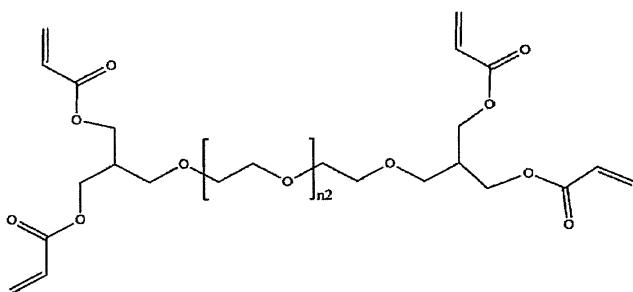


30

【0055】

【化9】

(化学式1-2)



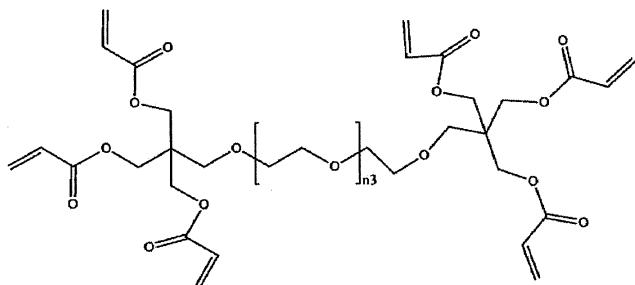
40

【0056】

50

【化10】

(化学式1-3)

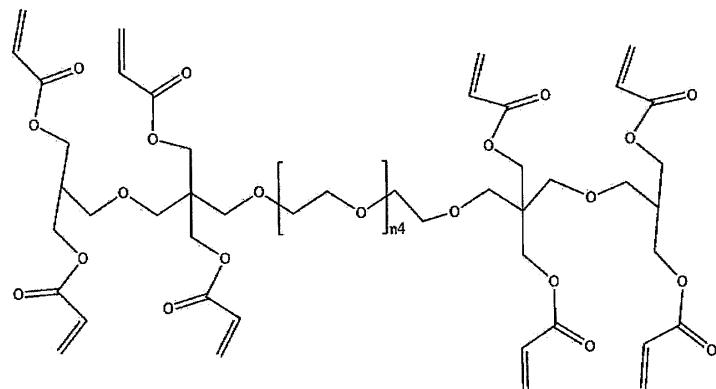


10

【0057】

【化11】

(化学式1-4)

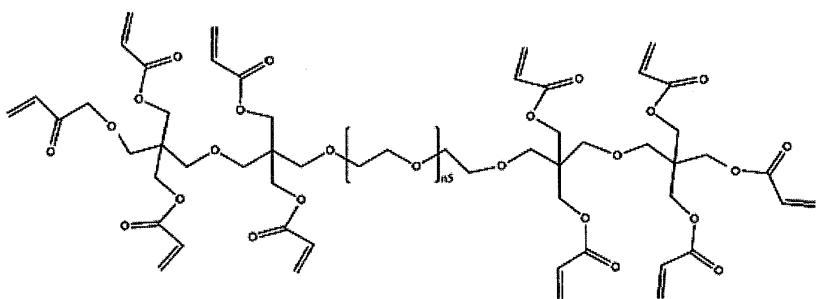


20

【0058】

【化12】

(化学式1-5)



30

40

【0059】

前記化学式1-1～1-5中、前記n1～n5は、それぞれ独立して、1～2,000の整数であり、好ましくは、それぞれ1～1,500の整数、より好ましくは、1～1,000の整数である。

【0060】

本発明に係る前記オリゴマーは、重量平均分子量が約1,000～100,000、好ま

50

しくは、1,000～70,000、より好ましくは、1,000～50,000であつてもよい。前記オリゴマーの重量平均分子量が上記の範囲内である場合、前記オリゴマーで形成されたポリマーネットワークを含む固体高分子電解質の機械的物性が改善され、リチウムイオン伝導度も向上することができる。

【0061】

<固体高分子電解質の製造方法>

次に、本発明に係る固体高分子電解質の製造方法について説明する。前記製造方法は、(1)高分子電解質用組成物の製造ステップと、(2)多孔性基材を前記高分子電解質用組成物でコーティングするステップと、(3)前記コーティングされた多孔性基材の硬化ステップと、を含む。

10

【0062】

(1)高分子電解質用組成物の製造ステップ

高分子電解質用組成物は、前記(メタ)アクリレート基を含むオリゴマーおよびリチウム塩に、溶媒、重合開始剤などを混合して製造することができる。

【0063】

この際、前記オリゴマーは、前記高分子電解質用組成物中の溶媒を除いた固形分100重量部に対して、60重量部～95重量部、より好ましくは、65重量部～95重量部で含まれてもよい。前記オリゴマーが上記の範囲内で含まれる場合、固体高分子電解質の機械的物性を改善させることができ、リチウムイオン伝達特性を一定水準以上に維持させることができる。それ以外の前記オリゴマーについての説明は上述の内容と同様であるため省略する

20

【0064】

前記リチウム塩としては、リチウム二次電池用電解質に通常用いられるものなどが制限されずに使用可能である。例えば、前記カチオンとしてLi⁺を含み、アニオンとして、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AlO₄⁻、AlCl₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、BF₂C₂O₄⁻、BC₄O₈⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、CF₃SO₃⁻、C₄F₉SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(F₂SO₂)₂N⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CH₃CO₂⁻、SCN⁻、および(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻からなる群から選択される少なくとも何れか1つを含んでもよい。前記リチウム塩は、1種、または、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、通常使用可能な範囲内で適宜変更してもよい。

30

【0065】

前記溶媒としては、特にこれらに制限されないが、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)、アセトンなどが使用できる。

【0066】

前記重合開始剤としては、当業界で公知されている通常の重合開始剤が使用可能であり、アゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、またはこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つ以上であつてもよい。

40

【0067】

例えば、前記重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド(benzoyl peroxide)、アセチルパーオキサイド(acetyl peroxide)、ジラウリルパーオキサイド(dilauryl peroxide)、ジ-tert-ブチルパーオキサイド(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サイド(cumyl hydroperoxide)、およびハイドロジェンパーオキサイド(hydrogen peroxide)

50

などの有機過酸化物類やヒドロ過酸化物類と、2,2'-アゾビス(2-シアノブタン)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、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))、および2,2'-アゾビスジメチル-バレロニトリル(AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)からなる群から選択される1種以上のアゾ化合物類などが挙げられるが、これに限定されない。

【0068】

前記重合開始剤は、前記オリゴマー100重量部に対して、0.01重量部～10重量部、より好ましくは、0.01重量部～5重量部で含まれてもよい。前記重合開始剤が上記の範囲内で含まれる場合、高分子化合物の分子量を調節して固体高分子電解質の機械的形状を一定に維持させることができる。

10

【0069】

(2) 多孔性基材コーティングステップ

次に、多孔性基材のコーティングステップについて説明する。

【0070】

先ず、多孔性基材を構成する無機物纖維がエチレン性不飽和基を含むように、エチレン性不飽和基を含むカップリング剤で処理する。より具体的に、無機物纖維で形成された多孔性基材を、エチレン性不飽和基が置換されたカップリング剤が溶解されている溶液中に浸漬することで、多孔性基材を構成する無機物纖維とカップリング剤を結合させる。前記カップリング剤が結合されると、カップリング剤を介して、無機物纖維とカップリング剤に含まれているエチレン性不飽和基が連結されることにより、エチレン性不飽和基を多孔性基材の内部および表面上に位置させることができる。

20

【0071】

その後、前記エチレン性不飽和基を含む無機物纖維で形成された多孔性基材に前記高分子電解質用組成物をコーティングする。

【0072】

前記コーティング方法は、特定の方法に限定されず、含浸、スロットダイ(slot die)、グラビアコーティング、スピンドルコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、押出、キャスト、スクリーン印刷、またはインクジェット印刷などの公知のコーティング方法を利用することができる。

30

【0073】

前記多孔性基材が前記高分子電解質用組成物コーティングステップを経ることにより、多孔性基材の内部および表面に位置したエチレン性不飽和基とオリゴマーが反応し、前記多孔性基材とオリゴマーが結合される。前記多孔性基材、高分子電解質用組成物、およびカップリング剤についての記載は、上述の内容と同様であるため省略する。

【0074】

(3) コーティングされた多孔性基材の硬化ステップ

最後に、前記コーティングされた多孔性基材を乾燥させた後、硬化するステップについて説明する。

40

【0075】

多孔性基材が高分子電解質用組成物でコーティングされているとしても、その状態だけでは、高分子電解質用組成物に含まれているオリゴマーと、多孔性基材を構成する無機物纖維が結合されることはできない。したがって、無機物纖維に含まれているエチレン性不飽和基と、オリゴマーに含まれている(メタ)アクリレート基などがラジカル重合反応を経て架橋反応により結合されるように、硬化ステップを経るべきである。

【0076】

前記硬化ステップは、UV照射E-BEAM(電子ビーム)、ガンマ線、常温/高温エージング工程などによる、オリゴマー同士の架橋反応およびオリゴマーと無機物纖維との架橋反応により、オリゴマーと無機物纖維の三次元構造のネットワークを形成しながら進行

50

される。

【0077】

<リチウム二次電池>

次に、本発明に係るリチウム二次電池について説明する。本発明のさらに他の態様に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、前記固体高分子電解質と、を含む。具体的に、前記固体高分子電解質は、電極または多孔性セパレータ上にコーティングされた形態で製造されて導入されてもよく、フリースタンディング (free standing) の形態で正極と負極の間に挿入されてもよい。フリースタンディングの固体高分子電解質は、電解質を構成する固体高分子を電極や多孔性セパレータにコーティングしてから硬化させて固体の形態で形成されるのではなく、電池内に介在される前に、予め架橋反応により硬化されて膜の形態で存在する固体高分子電解質を意味する。

10

【0078】

前記正極は、正極活物質、バインダー、導電材、および溶媒などを含む正極活物質スライ - を正極集電体上にコーティングすることで製造してもよい。

【0079】

前記正極集電体は、一般に $3 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さを有し、該電池に化学的変化を誘発することなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス鋼の表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものなどが用いられてもよい。

20

【0080】

前記正極活物質は、リチウムの可逆的な挿入および脱離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、またはアルミニウムなどのような1種以上の金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を含んでもよい。より具体的に、前記リチウム複合金属酸化物としては、リチウム - マンガン系酸化物 (例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など)、リチウム - コバルト系酸化物 (例えば、 LiCoO_2 など)、リチウム - ニッケル系酸化物 (例えば、 LiNiO_2 など)、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{1-Y} \text{Mn}_Y \text{O}_2$ (ここで、 $0 < Y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-Z} \text{Ni}_Z \text{O}_4$ (ここで、 $0 < Z < 2$)など)、リチウム - ニッケル - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{1-Y} \text{Co}_Y \text{O}_2$ (ここで、 $0 < Y < 1$)など)、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{LiCo}_{1-Y} \text{Mn}_Y \text{O}_2$ (ここで、 $0 < Y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-Z} \text{Co}_Z \text{O}_4$ (ここで、 $0 < Z < 2$)など)、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物 (例えば、 $\text{Li}(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_2$ (ここで、 $0 < p_1 < 1$ 、 $0 < q_1 < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p_1 + q_1 + r_1 = 1$) または $\text{Li}(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O_4$ (ここで、 $0 < p_2 < 2$ 、 $0 < q_2 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_2 + q_2 + r_2 = 2$)など)、またはリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物 (例えば、 $\text{Li}(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{s1})O_2$ (ここで、Mは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、およびMoからなる群から選択されるものであり、 p_3 、 q_3 、 r_3 、および s_1 は、それぞれ独立した元素の原子分率であって、 $0 < p_3 < 1$ 、 $0 < q_3 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_1 < 1$ 、 $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$ である)など)などが挙げられ、これらのうち何れか1つまたは2つ以上の化合物が含まれてもよい。

30

【0081】

中でも、電池の容量特性および安定性を高めることができる点から、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、 $\text{Li}(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 、 $\text{Li}(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$ 、または $\text{Li}(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ など)、またはリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ など) などであってもよい。リチウム複合金属酸化物を形成する構成元素の種類および含量比の制御による改善効果の顕著性を考慮すると、前記リチ

40

50

ウム複合金属酸化物は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ などであってもよく、これらのうち何れか1つまたは2つ以上の混合物が用いられてもよい。

【0082】

前記正極活物質は、正極活物質スラリー中の溶媒を除いた固形物の全重量を基準として、60重量%～98重量%、好ましくは、70重量%～98重量%、より好ましくは、80重量%～98重量%で含まれてもよい。

【0083】

前記バインダーは、活物質と導電材などの結合や、集電体に対する結合を助ける成分である。具体的に、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-ジエンポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。通常、前記バインダーは、正極活物質スラリー中の溶媒を除いた固形物の全重量を基準として、1重量%～20重量%、好ましくは、1重量%～15重量%、より好ましくは、1重量%～10重量%で含まれてもよい。

10

【0084】

前記導電材は、正極活物質の導電性をより向上させるための成分である。前記導電材としては、該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されず、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、ケッテンブラック、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、サーマルブラックなどの炭素系物質；炭素纖維や金属纖維などの導電性纖維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてもよい。市販の導電材の具体例としては、アセチレンブラック系(シェブロンケミカルカンパニー(chevron Chemical Company)製品や、デンカブラック(Denka Singapore Private Limited)、ガルフォイルカンパニー(Gulf Oil Company)製品など)、ケッテンブラック(Ketjenblack)、EC系(アルマックカンパニー(Armak Company)製品)、ブルカン(Vulcan)XC-72(キャボットカンパニー(Cabot Company)製品)、およびスーパー(Super)P(Timcal社製品)などが挙げられる。前記導電材は、正極活物質スラリー中の溶媒を除いた固形物の全重量を基準として、1重量%～20重量%、好ましくは、1重量%～15重量%、より好ましくは、1重量%～10重量%で含まれてもよい。

20

【0085】

前記溶媒は、NMP(N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone))などの有機溶媒を含んでもよく、前記正極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材などを含む際に、好ましい粘度となる量で用いられてもよい。例えば、正極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材を含む固形分の濃度が50重量%～95重量%、好ましくは、70重量%～95重量%、より好ましくは、70重量%～90重量%となるように含まれてもよい。

30

【0086】

また、前記負極は、例えば、負極活物質、バインダー、導電材、および溶媒などを含む負極活物質スラリーを負極集電体上にコーティングすることで製造してもよい。

40

【0087】

前記負極集電体は、一般に、3 μm ～500 μm の厚さを有する。このような負極集電体としては、該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成

50

炭素、銅やステンレス鋼の表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したもの、アルミニウム・カドミウム合金などが用いられてもよい。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成することで負極活性物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が使用可能である。

【0088】

前記負極活性物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（LTO）、Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、またはFeの金属類（Me）；前記金属類（Me）から構成される合金類；前記金属類（Me）の酸化物（MeO_x）；および前記金属類（Me）と炭素との複合体からなる群から選択される1種または2種以上の負極活性物質が挙げられる。

10

【0089】

前記負極活性物質は、負極活性物質スラリー中の溶媒を除いた固形物の全重量を基準として、60重量%～98重量%、好ましくは、70重量%～98重量%、より好ましくは、80重量%～98重量%で含まれてもよい。

【0090】

前記バインダー、導電材、および溶媒についての内容は上述の内容と同様であるため、具体的な説明を省略する。

【0091】

本発明の他の実施形態によると、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、およびそれを含む電池パックを提供する。前記電池モジュールおよび電池パックは、高容量、高いレート特性、およびサイクル特性を有する前記リチウム二次電池を含むことで、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、および電力貯蔵用システムからなる群から選択される中大型デバイスの電源として利用されることができる。

20

【0092】

以下、具体的な実施例を挙げ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のための例示にすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。本記載の範疇および技術思想範囲内で様々な変形および修正が可能であることは、当業者にとって明白であり、かかる変形および修正が添付の特許請求の範囲に属するということは言うまでもない。

30

【0093】

[実施例]

1. 実施例1：固体高分子電解質の製造

(1) エチレン性不飽和基を含む多孔性基材の製造

SiO₂からなり、直径1.6μmの無機物纖維からなる多孔性基材（GE health care Life sciences社、Whatman、厚さ90μm）を、エタノール溶媒にメタアクリルオキシプロピルトリメトキシシランカップリング剤を添加したコーティング溶液に浸漬させた後、乾燥させることで、メタアクリルオキシ基を含む無機物纖維を含む多孔性基材を製造した。

40

【0094】

(2) 固体高分子電解質の製造

化学式1-1で表されるオリゴマー（n1:3）90g、リチウム塩（LiTFSI）10g、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.18gをアセトンに投入し、高分子電解質用組成物を製造した。

【0095】

次いで、前記高分子電解質用組成物を多孔性基材上にコーティングし、40℃で乾燥させた後、UVを照射して、厚さ100μmの固体高分子電解質を製造した。

【0096】

(3) リチウム二次電池の製造

50

正極活物質として(Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂)₉₄重量%、導電材としてカーボンブラック(carbon black)3重量%、およびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量%を、溶媒のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加し、正極活物質スラリーを製造した。厚さが20μm程度の正極集電体であるアルミニウム(A1)薄膜に前記正極活物質スラリーを塗布し、乾燥して正極を製造した後、ロールプレス(roll press)を行って正極を製造した。

【0097】

負極活物質として炭素粉末、バインダーとしてPVDF、導電材としてカーボンブラック(carbon black)をそれぞれ96重量%、3重量%および1重量%として溶媒のNMPに添加し、負極活物質スラリーを製造した。厚さ10μmの負極集電体である銅(Cu)薄膜に前記負極活物質スラリーを塗布し、乾燥して負極を製造した後、ロールプレス(roll press)を行って負極を製造した。

10

【0098】

前記正極、負極、および前記正極と負極との間に固体高分子電解質を順に積層した後、パウチの内部に位置させてリチウム二次電池を製造した。

【0099】

2. 実施例2

前記実施例1において、カップリング剤としてメタアクリルオキシプロピルトリメトキシシランの代わりにビニルトリメトキシシランを使用して無機物纖維がビニル基を含むように多孔性基材を製造したことを除き、同様の方法により固体高分子電解質およびリチウム二次電池を製造した。

20

【0100】

[比較例]

1. 比較例1

前記実施例1において、カップリング剤が添加されたコーティング溶液で多孔性基材をコーティングしていないことを除き、同様の方法により固体高分子電解質およびリチウム二次電池を製造した。

【0101】

2. 比較例2

(1) 電解液の製造

30

エチレンカーボネット：エチルメチルカーボネットを3:7の体積比で混合した溶液に、1Mのリチウム塩(LiPF₆)を投入して電解液を製造した。

【0102】

(2) リチウム二次電池の製造

実施例1のリチウム二次電池と同様の方法により正極および負極を製造し、前記正極と負極の間にポリエチレンセパレータを介在させた後、パウチの内部に位置させ、前記電解液を300μl注液してリチウム二次電池を製造した。

【0103】

[実験例]

1. 実験例1：イオン伝導度の測定

40

前記実施例1、2、および比較例1による各固体高分子電解質のイオン伝導度を測定した結果を下記表1に示した。具体的には、ステンレス鋼製の両電極の間に前記固体高分子電解質を介在させた後、VMP3測定装置および4294Aを用いて、周波数帯域100MHz～0.1Hzで交流インピーダンス測定法によりイオン伝導度()を測定した。(= I / (R * A)、 はイオン伝導度(mS/cm)、 1は電解質の厚さ(cm)、 Rは測定された抵抗(mS)、 Aは電解質の面積(cm²))

【0104】

50

【表1】

	イオン伝導度 ((mS/cm))
実施例1	0. 85
実施例2	0. 74
比較例1	0. 12

10

【0105】

前記表1に示されたように、実施例1、2のイオン伝導度が、比較例1に比べて著しく優れていることが分かる。これは、比較例1に比べて、電解質中のリチウムイオン伝達特性がより改善されたためであると判断される。

【0106】

2. 実験例2：多孔性基材とオリゴマーの結合程度の確認

前記実施例1、2による各固体高分子電解質の製造途中に、多孔性基材を高分子電解質用組成物でコーティングして40で乾燥のみをした状態で、UV照射反応の前後に、オリゴマーと多孔性基材との結合力を測定した。具体的には、FT-IRでの炭素-炭素二重結合(-C=C-)が確認可能なピーク(1640cm⁻¹)下の積分面積を、カップリング剤に含まれたシロキサン官能基(-Si-O-)が確認可能なピーク(1050cm⁻¹)下の積分面積で除した割合をそれぞれ表2に示した。この際、カップリング剤に含まれたシロキサン官能基(-Si-O-)はオリゴマーと反応しないため、UV照射反応の前後にピーク下の積分面積の変化がないことから、これを基準に反応程度を確認することができる。

20

【0107】

【表2】

30

	UV反応前のピーク1650cm ⁻¹ の積分面積/ピーク1050cm ⁻¹ の積分面積の割合	UV反応後のピーク1650cm ⁻¹ の積分面積/ピーク1050cm ⁻¹ の積分面積の割合
実施例1	0. 75	0. 01
実施例2	0. 67	0. 02

40

【0108】

前記表2を参照すると、UV照射反応の前、後で、実施例1および2の1050cm⁻¹ピーク下の積分面積に対する、1640cm⁻¹ピーク下の積分面積の割合が著しく減少している。これは、多孔性基材の表面に位置する二重結合がオリゴマーと結合することで、殆ど測定されなかつたためであると判断される。

【0109】

3. 実験例3：初期容量の測定

実施例1および2で製造されたリチウム二次電池と、比較例1および2で製造されたリチウム二次電池のそれぞれに対して、6.5mAの電流(0.05Cレート)でフォームーション工程を行った後、4.2V、13mA(0.1C、0.05Cカットオフ)CC/CV充電と、3V、13mA(0.1C)CC放電を3回繰り返し、3回目の放電容

50

量を初期容量と選定した。その結果を表3に示した。

【0110】

【表3】

	初期容量 (mA h)
実施例1	128
実施例2	126
比較例1	97
比較例2	130

10

【0111】

前記表3を参照すると、実施例1および2のリチウム二次電池は、安定した固体電解質が形成され、比較例1より高く、比較例2の液体電解質を適用したリチウム二次電池と類似のレベルの初期容量を示している。

【0112】

一方、比較例1のリチウム二次電池は、前記表2に示したように、実施例1および2のリチウム二次電池に比べてリチウムイオン伝導度が低いため、初期容量が相対的に低いことが分かる。

20

【0113】

4. 実験例4：釘刺し試験 (Nail penetration test)

満充電された実施例1および2、比較例1および2で製造されたリチウム二次電池に、直径2.5mmの金属材質の釘を600mm/分の速度で貫通させた時に、電池の発熱温度および発火有無を測定し、二次電池の安全性評価実験を行った。測定結果は表4に示した。貫通される金属釘によりリチウム二次電池の内部短絡が発生し、これにより電池の発熱が発生することになるが、発熱温度が高いほど発火可能性が高く、安全性が劣ると評価される。また、このような発熱が発火に繋がる場合、二次電池の安全性が非常に劣ると評価される。

30

【0114】

【表4】

	発熱温度 (°C)	発火有無
実施例1	40	X
実施例2	40	X
比較例1	70	X
比較例2	180	O

40

【0115】

前記表4に示したように、本発明の実施例1および2の二次電池は、発熱温度が40と相対的に低い温度であって、安全性に優れているのに対し、比較例1は、発火してはいないうが発熱温度が高いため、実施例のリチウム二次電池より安全性が低い。比較例2は、発熱温度が高いことは勿論、発火も起こっていることを確認することができる。

【0116】

5. 実験例5：電池膨れ試験 (swelling test、高温貯蔵試験)

満充電された実施例1および2、比較例1および2で製造されたリチウム二次電池の厚さ

50

を測定した後、120で24時間放置してから、さらにリチウム二次電池の厚さを測定した。この際、120で放置する前／後に測定した厚さを比較し、電池の膨れ（swelling）を測定する評価を行い、その結果を表5に示した。

【0117】

【表5】

	電池厚さ変化率（%）
実施例1	>1
実施例2	>1
比較例1	>1
比較例2	120

10

【0118】

前記表5に示されたように、液体電解質を使用した比較例2は、電池厚さ変化率が著しく増加していた。これは、液体電解質が高温で揮発しやすく、電極の界面で酸化反応を起こし、多量のガスを発生させるためであると判断される。これに対し、実施例1および実施例2は、固体高分子電解質を使用することで、高温で保管、放置される場合にもガスが発生せず、電池の膨れ現象が起こらない。したがって、電池厚さの変化が殆どないことを確認することができる。

20

30

40

50

フロントページの続き

ン・グ・ムンジ-ロ・188・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・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 宮田 透

(56)参考文献 特開平11-260336 (JP, A)

特開2011-090952 (JP, A)

特開2011-090957 (JP, A)

特開平02-170346 (JP, A)

国際公開第2015/053228 (WO, A1)

特開平11-219727 (JP, A)

国際公開第2002/087003 (WO, A1)

特開2003-092149 (JP, A)

特開2010-251078 (JP, A)

特開2016-164877 (JP, A)

米国特許出願公開第2004/0146786 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-10/5087

H01M 50/40-50/497

H01G 11/00-11/86