

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-508279

(P2016-508279A)

(43) 公表日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	5 E 0 7 8
H O 1 M 10/0565 (2010.01)	H O 1 M 10/0565	5 G 3 0 1
H O 1 G 11/56 (2013.01)	H O 1 G 11/56	5 H 0 2 9
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/0568	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

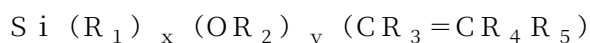
(21) 出願番号	特願2015-547833 (P2015-547833)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 Samsung SDI Co., Ltd 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢稅路150-20
(86) (22) 出願日	平成25年9月30日 (2013.9.30)	(74) 代理人	100070024 弁理士 松永 宣行
(85) 翻訳文提出日	平成27年3月3日 (2015.3.3)	(74) 代理人	100159042 弁理士 辻 徹二
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/008738	(72) 発明者	サン・ミ・キム 大韓民国・インチョン・406-725・ ヨンスーグ・ドンチュン・3-ドン・(番 地なし)・ヒュンダイ・デリム・2・チャ ・アパート・207-706 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02014/092312		
(87) 国際公開日	平成26年6月19日 (2014.6.19)		
(31) 優先権主張番号	10-2012-0144744		
(32) 優先日	平成24年12月12日 (2012.12.12)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

(54) 【発明の名称】 イオン性液体を含む固体電解質

(57) 【要約】

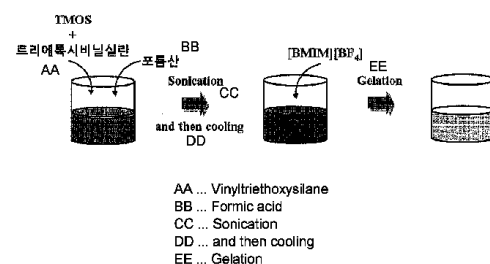
本発明は、イオン性液体を多孔性金属酸化物に効果的に内在化してイオン性液体の長所を維持し、且つ、柔軟性を有するゲル型の固体電解質を提供しようとする。このために、本発明は、下記化学式1で表されるシラン化合物から製造される多孔性金属酸化物内にイオン性液体を含ませることを特徴とするゲル型の固体電解質を提供する：

[化学式1]



(4-x-y)

前記式中、 R_1 および R_2 は互いに独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素、ハロゲン元素または炭素数1～5のアルキル基であり、 x は、 $0 \leq x \leq 3$ の範囲の整数であり、 y は、 $1 \leq y \leq 4$ の範囲の整数であり、 $x+y$ は、 $2 \leq x+y \leq 4$ の範囲の整数である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるシラン化合物から製造される多孔性金属酸化物内にイオン性液体を含ませることを特徴とするゲル型の固体電解質：

〔化学式 1〕



前記式中、

R_1 および R_2 は互いに独立に炭素数 1～3 のアルキル基であり、

R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素、ハロゲン元素または炭素数 1～5 のアルキル基であり、

x は、 $0 \leq x \leq 3$ の範囲の整数であり、

y は、 $1 \leq y \leq 4$ の範囲の整数であり、

$x + y$ は、 $2 \leq x + y \leq 4$ の範囲の整数である。

【請求項 2】

前記多孔性金属酸化物は、前記化学式 1 において $2 \leq x + y \leq 3$ のシラン化合物を 30～50 重量% 含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のゲル型の固体電解質。

【請求項 3】

前記多孔性金属酸化物は、化学式 1 のシラン化合物の酸存在下での加水分解反応により形成されることを特徴とする、請求項 1 に記載のゲル型の固体電解質。

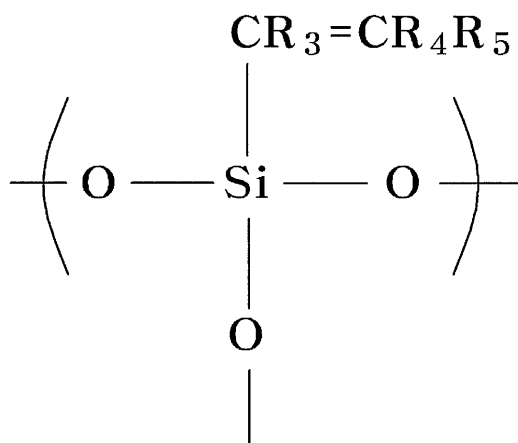
【請求項 4】

前記酸は、化学式 1 のシラン化合物の全体に対して 1～50 体積部の範囲で用いられることを特徴とする、請求項 3 に記載のゲル型の固体電解質。

【請求項 5】

前記多孔性金属酸化物は、下記式で表される構造を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のゲル型の固体電解質：

〔化 1〕



前記式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素、ハロゲン元素または炭素数 1～5 のアルキル基である。

【請求項 6】

前記イオン性液体は、正イオンとして、イミダゾリウム、アンモニウム、ピロリジニウムおよびピペリジニウムからなる群より選択される 1 種以上を含み、負イオンとして、ビス（フルオロスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）アミド、フルオロボレートおよびフルオロフォスフェートからなる群より選択される 1 種以上を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のゲル型の固体電解質。

【請求項 7】

前記イオン性液体は、多孔性金属酸化物 100 重量部に対して 100～200 重量部の範囲で含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載のゲル型の固体電解質。

【請求項 8】

前記固体電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、および $\text{LiPF}_2\{(\text{COO})_2\}_2$ からなる群より選択される 1 種以上のリチウム塩をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のゲル型の固体電解質。

【請求項 9】

前記リチウム塩は、固体電解質の全体に対して 5～40 重量%で含まれることを特徴とする、請求項 8 に記載のゲル型の固体電解質。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の固体電解質を含むことを特徴とするリチウム 2 次電池。

【請求項 11】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の固体電解質を含む電気二重層キャパシター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気二重層キャパシター (Electrochemical Double Layer Capacitor; EDLC) またはリチウム 2 次電池 (Lithium secondary battery) に適用される固体電解質に関し、柔軟性 (Flexibility) のあるゲル型 (gel-type) の固体電解質を提供する。

【背景技術】

【0002】

リチウム 2 次電池または電気二重層キャパシターに用いられる有機電解質は、リチウム塩を溶解し易く、また、電気分解し難い極性の非プロトン性の有機溶媒、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステル類、 γ -ブチロラクトン、3-メチル- γ -バレロラクトンなどのラクトン類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどのエステル類、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類などの有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を溶解させた液体電解質であって、現在リチウムイオン 2 次電池 (Lithium ion battery) または電気二重層キャパシター (Electrochemical Double Layer Capacitor; EDLC) に広く用いられている。しかし、有機電解質は高イオン伝導性を有するにもかかわらず、揮発性と電極での分解反応などによる低安定性、液体状態に起因した工程上の問題点を有している。

【0003】

前記溶媒中、特にジメチルカーボネートや 1, 2-ジメトキシエタンなどは引火点が非常に低いため、過充電や短絡時の発熱により引火や爆発などの電池の安全性に対して大きな問題を抱いており、特に最近では大容量、高出力のリチウム 2 次電池の開発が急務となっていて、安全性の問題は益々重要な解決課題となっている。そのため、非水電解質溶液としてリン酸エステルとエステル類、特定のリン酸エステル化合物を用いること (特開第 2000-195544 号公報、特開第 2001-126726 号公報)、または非プロトン性溶媒に特定のフッ素化ケトンを含む電解液 (特開第 2005-276517 号公報) などの難燃性の化合物を用いることが提案されている。

【0004】

一方、イオン性液体 (Ionic liquid) は正イオンと負イオンとからなる常温溶融塩であって、不揮発性、難燃性、不燃性、広い電位窓と化学的安定性などの特性を有するために有機電解質の安全性の問題を解決できる代案の電解質として注目されている。しかし、イオン性液体も常温で液体状態であるため、電解質として適用する時に加工性

10

20

30

40

50

が落ちるという短所がある。

【0005】

前記短所を補完するために、特開第2010-225511号公報においては、イオン性液体を多孔性粒子に内在させて形成される耐久性が向上したゲル型の電解質が提示されている。しかし、多孔性金属酸化物だけを用いて製造される前記固体電解質は柔軟性がないため、外部の衝撃または製品への適用時に壊れ易いという問題点がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、リチウムイオン2次電池(Lithium ion battery)または電気二重層キャパシター(Electrochemical Double Layer Capacitor; EDC)に用いられる固体電解質として、従来のイオン性液体の長所を維持し、且つ、柔軟性(flexibility)が向上したゲル型の固体電解質を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記化学式1で表されるシラン化合物から製造される多孔性金属酸化物内にイオン性液体を含ませることを特徴とするゲル型の固体電解質を提供する：

[化学式1]



20

前記式中、

R_1 および R_2 は互いに独立に炭素数1～3のアルキル基であり、

R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素、ハロゲン元素または炭素数1～5のアルキル基であり、

x は、 $0 \leq x \leq 3$ の範囲の整数であり、

y は、 $1 \leq y \leq 4$ の範囲の整数であり、

$x+y$ は、 $2 \leq x+y \leq 4$ の範囲の整数である。

【0008】

好ましくは、前記多孔性金属酸化物は前記化学式1において $2 \leq x+y \leq 3$ のシラン化合物を30～50重量%含む。

30

【0009】

好ましくは、前記多孔性金属酸化物は化学式1のシラン化合物の酸(acid)存在下での加水分解反応により形成される。

【0010】

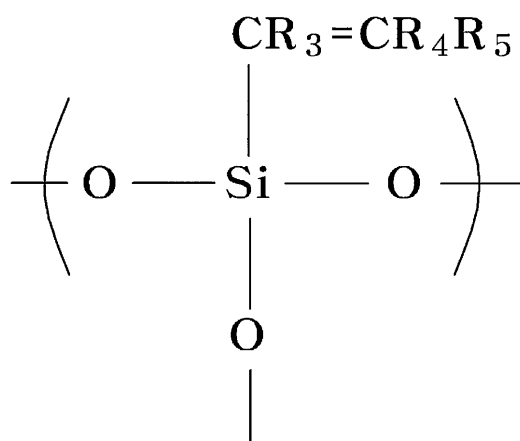
好ましくは、前記酸は化学式1のシラン化合物の全体に対して1～50体積部の範囲で用いられる。

【0011】

好ましくは、前記多孔性金属酸化物は下記式で表される構造を含む。

【0012】

【化 1】



10

【0013】

前記式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素、ハロゲン元素または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。

【0014】

好ましくは、前記イオン性液体は、正イオンとして、イミダゾリウム (imidazolium)、アンモニウム (ammonium)、ピロリジニウム (pyrrolidinium) またはピペリジニウム (piperidinium) を含み、負イオンとして、ビス (フルオロスルホニル) イミド (bis (fluorosulfonyl) imide)、ビス (フルオロスルホニル) アミド (bis (fluorosulfonyl) amide)、フルオロボレート (fluoroborate)、またはフルオロフォスフェート (fluorophosphate) を含む。

20

【0015】

好ましくは、前記イオン性液体は多孔性金属酸化物 100 重量部に対して 100 ～ 200 重量部の範囲で含まれる。

【0016】

好ましくは、前記固体電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、および $\text{LiPF}_2\{(\text{COO})_2\}_2$ からなる群より選択される 1 種以上のリチウム塩を含む。

30

【0017】

好ましくは、前記リチウム塩は固体電解質の全体に対して 5 ～ 40 重量%で含まれる。

【0018】

本発明は前記固体電解質を含むリチウム 2 次電池を提供する。

【0019】

本発明は前記固体電解質を含む電気二重層キャパシターを提供する。

【発明の効果】

40

【0020】

本発明によれば、イオン性液体を含む柔軟性が向上したゲル型の固体電解質を提供することによってイオン性液体の加工性を向上させることができる。よって、前記電解質はイオン性液体の長所を利用しようとするリチウム 2 次電池または電気二重層キャパシターの製造過程に有利に用いられることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】 本発明の一実施例による固体電解質の製造過程を示すものである。

【図 2】 本発明の固体電解質のイオン伝導度を測定する装置を示すものである。

【図 3】 本発明の固体電解質を適用した電気二重層キャパシターにおいて容量を測定する

50

装置を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明は、イオン性液体を多孔性金属酸化物に効果的に内在化することによってイオン性液体の長所を維持し、且つ、向上した柔軟性（flexibility）を有するゲル型（gel-type）の固体電解質を提供する。

前記多孔性金属酸化物は下記化学式1で表されるシラン化合物から製造される：

〔化学式1〕



前記式中、

R_1 および R_2 は互いに独立に炭素数1～3のアルキル基であり、

R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素、ハロゲン元素または炭素数1～5のアルキル基であり、

x は、 $0 \leq x \leq 3$ の範囲の整数であり、

y は、 $1 \leq y \leq 4$ の範囲の整数であり、

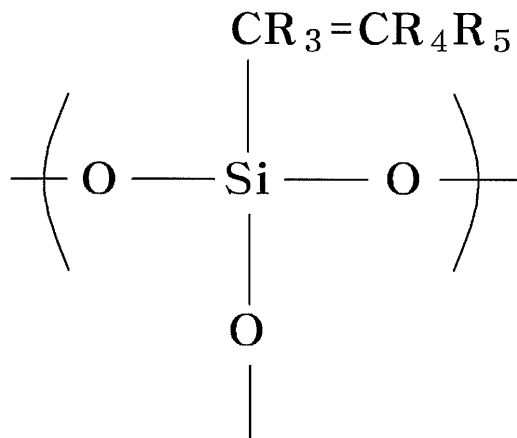
$x + y$ は、 $2 \leq x + y \leq 4$ の範囲の整数である。

【0023】

一般的に、シラン化合物は加水分解反応によって網状構造のシランオキシド化合物をなす。本発明は、イオン性液体を内在させるための多孔性金属酸化物として、シラン化合物の加水分解反応に前記化学式1において $2 \leq x + y \leq 3$ の場合のビニル基を含むシラン化合物を用いることを特徴とする。このようなビニル基を含むシラン化合物はシランオキシド化合物の間に含まれ、網状構造の一部として、例えば下記のような構造をなす。

【0024】

〔化2〕



【0025】

本発明の多孔性金属酸化物が形成される過程をより詳細に説明すれば、化学式1のシラン化合物の加水分解反応により網状構造が形成され、この時、構造の間にビニル基を含むシラン化合物が導入されて網状構造の終結をなすようになる。すなわち、ビニル基を含むシラン化合物が存在しないのであれば、網状構造が継続して生成されるため、得られる物質の粘性が増加し続け、その結果、加工が困難なハード（hard）な状態となる。ビニル基はこのような網状構造の終結を誘導して、加工が容易な柔軟性のある状態の結果物が得られるようにする。よって、本発明において、ビニル基を含むシラン化合物を用いることは柔軟性のある固体電解質の骨格を形成するための手段となる。

【0026】

本発明は、前記化学式1で表されるシラン化合物の加水分解反応によって得られる多孔性金属酸化物にイオン性液体を内在させることを特徴とする固体電解質を提供する。この時、固体電解質の柔軟性向上の効果を調節するために、前記多孔性金属酸化物はビニル基

を含むシラン化合物、すなわち、化学式 1 において $2 \leq x + y \leq 3$ の場合のシラン化合物を好ましくは 30～50 重量%含む。ビニル基を含むシラン化合物が前記範囲より少量で用いられれば柔軟性向上の効果が微小であり、固体電解質として用いるための過程で壊れるなど加工性が落ちる。一方、前記範囲を超過する量で過量に用いられれば、好ましいレベルでゲル化が行われることができず、この場合もまた加工性が落ちる。

【0027】

前記加水分解反応のために、好ましくは酸性条件下で反応を進行させる。このような酸としてはギ酸、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸などの有機酸を用いることができる。これらの酸の使用量は、好ましくは化学式 1 のシラン化合物の全体に対して 1～50 体積部の範囲である。酸の使用量が前記範囲より少なければ、好ましいレベルで加水分解が行われず、前記範囲を超過して用いられれば、得られるゲル型の多孔性金属酸化物の粘性が高すぎてその後のイオン性液体との混合が困難である。

【0028】

次に、化学式 1 のシラン化合物および酸を含む反応物において加水分解が均一で効果的に行われるようにするために溶液を超音波処理することが好ましい。超音波処理は 40 KHz の条件で 1 分～20 分間行うことができる。超音波処理後には溶液を 0℃～10℃で 1 分～120 分間冷却する。

【0029】

その次に、イオン性液体を添加してゲル化が進行されるようにする。すなわち、本発明において、ゲル型の固体電解質は、化学式 1 のシラン化合物が加水分解されて網状構造の多孔性金属酸化物が形成されると同時にイオン性液体の含浸が発生することによって、多孔性金属酸化物の構造内にイオン性液体が含まれている形態で製造されるものである。

【0030】

前記イオン性液体は常温（25℃）で溶融状態であるイオン性物質として正イオンと負イオンを含むものであれば特に制限されずに使用可能である。イオン性液体は、正イオンとして、これらに限定されるものではないが、イミダゾリウム（imidazolium）、アンモニウム（ammonium）、ピロリジニウム（pyrrolidinium）またはピペリジニウム（piperidinium）を含み、負イオンとして、これらに限定されるものではないが、ビス（フルオロスルホニル）イミド（bis（fluorosulfonyl）imide）、ビス（フルオロスルホニル）アミド（bis（fluorosulfonyl）amide）、フルオロボレート（fluoroborate）、またはフルオロフォスフェート（fluorophosphate）を含む。前記正イオンの具体的な例としては、トリエチルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム、エチルメチルイミダゾリウム、ブチルメチルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムなどのピロリジニウムまたはメチルプロピルピペリジニウムが挙げられる。また、負イオンの具体的な例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（bis（trifluoromethylsulfonyl）imide（TFSI））、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）アミド（bis（pentafluoroethylsulfonyl）amide（BETI））、テトラフルオロボレート（tetrafluoroborate（BF₄））、またはヘキサフルオロフォスフェート（hexafluorophosphate（PF₆））が挙げられる。

【0031】

イオン性液体は別途の溶媒を用いることなく単独で電解質として用いられることができる。また、イオン伝導度および容量特性のために、イオン性液体は多孔性金属酸化物 100 重量部に対して 100～200 重量部の範囲で固体電解質内に含まれることが好ましい。

【0032】

多孔性金属酸化物とイオン性液体のゲル化後には常温で 1 時間以上乾燥させるか、300℃～600℃の温度範囲で 5～10 分間熱処理することによって最終的に本発明の固体

10

20

30

40

50

電解質を得る。このようにして得られる電解質は柔軟性が向上したゲル型の固体であるために加工が容易である。よって、リチウム二次電池または電気二重層キャパシタの製作過程において固体電解質として容易に用いられることができる。

【0033】

一方、本発明の固体電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、および $\text{LiPF}_2\{(\text{COO})_2\}_2$ からなる群より選択される1種以上のリチウム塩をさらに含むことができる。リチウム塩が含まれた固体電解質はリチウムイオン電池の電解質として用いられることができる。この時、前記リチウム塩は固体電解質の全体に対して好ましくは5～40重量%で含まれる。また、リチウム塩を含ませる時には、シラン化合物、ビニルシラン化合物および酸を含む反応物にイオン性液体を投入する過程にイオン性液体と共に添加して固体電解質の形成のためのゲル化が進行されるようにすることが好ましい。すなわち、リチウム塩は多孔性金属酸化物の構造内にイオン性液体と共に含まれるものである。

【0034】

具体的に、リチウム塩を含ませる方法としては、イオン性液体にリチウム塩をAr雰囲気グローブボックスにおいて24時間以上攪拌器を用いて溶解させた後、リチウム塩が溶解したイオン性液体を前記ゲル化過程に投入してリチウム塩とイオン性液体を含むゲル型の固体電解質を合成する。または、リチウム塩は、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、これらの混合物などの溶媒に溶解した電解液の形態で用いられることができる。前記溶液相のリチウム塩が多孔性金属酸化物の構造内に含まれた後には乾燥または熱処理過程において溶媒が揮発して除去される。

【0035】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。但し、これは本発明の理解を助けるためのものであって、本発明がそれに限定されるものではない。

【0036】

実施例

図1に示すように、円筒形の反応容器に1Mのギ酸(formic acid) 1mLを入れて攪拌しながら、テトラメトキシシラン(Tetramethoxysilane (TMOS)) 1mLおよびトリエトキシビニルシラン(Triethoxyvinylsilane) 1mLを添加した。その次、前記溶液を超音波洗浄器において40KHzの条件で30分間超音波処理をした後、5℃で20分間冷却させた。その次、イオン性液体としてブチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(Butyl methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄)) 1mLを入れ、共にゲル化が行われるようにした。

【0037】

前記で得られた取得物を室温で1時間乾燥し、最終的にゲル型の固体電解質を得た。

【0038】

比較例

前記実施例において、テトラメトキシシラン(Tetramethoxysilane (TMOS)) 1mLおよびトリエトキシビニルシラン(Triethoxyvinylsilane) 1mLの代わりに、テトラメトキシシラン2mLを用いることを除いては、同様の過程を行って固体電解質を得た。

【0039】

評価

1) 電気的特性

前記実施例および比較例から得られた固体電解質に対してイオン伝導度および電気的容量を測定した。

【0040】

まず、イオン伝導度を測定するために、図 2 に示すように、2 つのステンレススチール電極 2 で構成された伝導度測定セル (Swagelok cell) 内に固体電解質 1 を挿入した後、 $2 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ から 10^6 Hz の範囲までインピーダンスを行って伝導度を測定した。

【0041】

測定結果を下記の表 1 に示す。比較のために同様の装置および条件で測定されたイオン性液体 BMIMBF₄ のイオン伝導度を共に示す。

【0042】

【表 1】

	イオン伝導度 (mS/cm)
BMIMBF ₄	1.70
実施例	0.44
比較例	0.43

10

【0043】

実施例および比較例の電解質はいずれもイオン性液体のブチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (Butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄)) に比べて多少減少したものの、電解質として用いられるのに十分なイオン伝導度を示した。

20

【0044】

次に、図 3 に示すような装置に実施例および比較例から得られた固体電解質を適用して製作される電気二重層キャパシタの容量を測定した。作業電極 3 としてステンレススチールメッシュ上に形成された炭素ナノチューブ電極 (CNT) を用い、対電極または基準電極 4 としてステンレススチールホイル (foil) を用いた。容量測定は CV (Cyclic voltammetry) を利用し、 100 mV/s の scan rate で 0 V から 2.7 V の範囲で測定した。

【0045】

測定結果を下記の表 2 に示す。比較のために同様の装置および条件で測定されたイオン性液体 BMIMBF₄ の容量を共に示す。

30

【0046】

【表 2】

	容量 (F/g)
BMIMBF ₄	30
実施例	25
比較例	22

40

【0047】

実施例および比較例の電解質はいずれもイオン性液体のブチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (Butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄)) に比べて容量の減少が微小であった。

【0048】

2) 機械的特性

前記実施例および比較例で提示された固体電解質の機械的特性を比較するために柔軟性の程度を次の方法により測定した。

【0049】

まず、実施例および比較例の固体電解質を各々 70 mm (横) × 150 mm (縦) × 3

50

0 mm（厚さ）の型で製作した。その次、試料の中央を固定させ、両側端から同一方向に 10 N の力を加えてクラック（c r a c k）が発生するまでの角度を測定した。

【 0 0 5 0 】

【表 3】

	クラック（c r a c k）角度
実施例	40
比較例	2

10

【 0 0 5 1 】

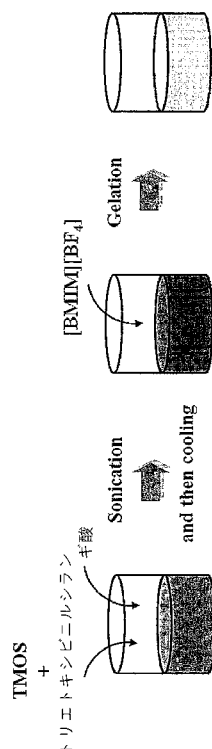
比較例の電解質は曲がる性質がほぼないのに対し、実施例の電解質は最大 40 度まで曲がる柔軟性があることを確認した。

【符号の説明】

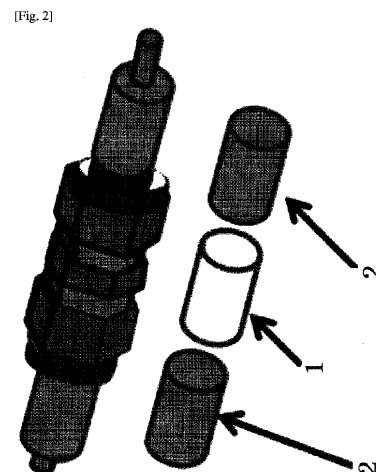
【 0 0 5 2 】

- 1 固体電解質
- 2 ステンレススチール電極
- 3 作業電極
- 4 基準電極

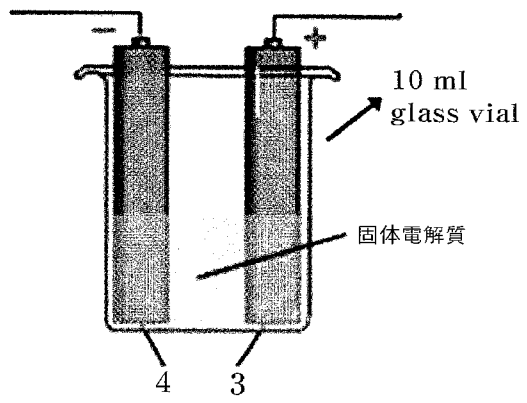
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0565(2010.01)i, H01B 1/06(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01G 9/025(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0565; H01B 1/06; C08K 3/00; H01M 10/056; H01M 10/38; H01M 10/26; H01M 4/58; H01M 10/052; H01G 9/025 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silane, gel electrolyte, ionic liquids, silane, gel electrolyte, ionic liquid		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LI, ZHIYING et al. "A Room-Temperature Ionic-Liquid-Templated Proton-Conducting Gelatinous Electrolyte", The Journal of Physical Chemistry B, 2004, vol. 108, no. 45, pages 17512-17518. DOI: 10.1021/jp047252x. See abstract and pages 17512-17513, 17515 and 17517.	1-11
Y	JP 2003-257239 A (DAISO CO., LTD.) 12 September 2003 See claims 1-8 and paragraphs [0023]-[0026], [0040]-[0045].	1-11
A	US 2009-0246625 A1 (LU, Wen) 01 October 2009 See claims 13, 27-30 and paragraphs [0123]-[0217].	1-11
A	US 2010-0024204 A1 (MIN, Jae Yun et al.) 04 February 2010 See claims 1-4 and paragraphs [0016]-[0024].	1-11
A	US 2011-0076572 A1 (AMINE, Khalil et al.) 31 March 2011 See claims 1-19 and paragraphs [0038]-[0074].	1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 DECEMBER 2013 (27.12.2013)		Date of mailing of the international search report 30 DECEMBER 2013 (30.12.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/008738

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2003-257239 A	12/09/2003	JP 04089246 B2	28/05/2008
US 2009-0246625 A1	01/10/2009	US 8236446 B2	07/08/2012
		WO 2009-120872 A2	01/10/2009
		WO 2009-120872 A3	30/12/2009
US 2010-0024204 A1	04/02/2010	CN 101606265 A	16/12/2009
		CN 101606265 B	14/08/2013
		EP 2115806 A1	11/11/2009
		EP 2115806 A4	27/06/2012
		EP 2115806 B1	24/04/2013
		JP 05230656 B2	10/07/2013
		JP 2011-511396 A	07/04/2011
		KR 10-0793011 B1	08/01/2008
		US 8523958 B2	03/09/2013
		WO 2008-100091 A1	21/08/2008
US 2011-0076572 A1	31/03/2011	NONE	

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2013/008738
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0565(2010.01)i, H01B 1/06(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01G 9/025(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0565; H01B 1/06; C08K 3/00; H01M 10/056; H01M 10/38; H01M 10/26; H01M 4/58; H01M 10/052; H01G 9/025 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실란, 젤 전해질, 이온성 액체, silane, gel electrolyte, ionic liquid		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	LI, ZHIYING et al. 'A Room-Temperature Ionic-Liquid-Templated Proton-Conducting Gelatinous Electrolyte', The Journal of Physical Chemistry B, 2004, Vol. 108, No. 45, Pages 17512-17518. DOI: 10.1021/jp047252x. 요약 및 페이지 17512-17513, 17515, 17517 참조.	1-11
Y	JP 2003-257239 A (DAISO CO., LTD.) 2003.09.12 청구항 1-8 및 단락 [0023]-[0026], [0040]-[0045] 참조.	1-11
A	US 2009-0246625 A1 (LU, WEN) 2009.10.01 청구항 13, 27-30 및 단락 [0123]-[0217] 참조.	1-11
A	US 2010-0024204 A1 (MIN, JAE YUN 외 3명) 2010.02.04 청구항 1-4 및 단락 [0016]-[0024] 참조	1-11
A	US 2011-0076572 A1 (AMINE, KHALIL 외 2명) 2011.03.31 청구항 1-19 및 단락 [0038]-[0074] 참조.	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 12월 27일 (27.12.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 12월 30일 (30.12.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/008738

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-257239 A	2003/09/12	JP 04089246 B2	2008/05/28
US 2009-0246625 A1	2009/10/01	US 8236446 B2	2012/08/07
		WO 2009-120872 A2	2009/10/01
		WO 2009-120872 A3	2009/12/30
US 2010-0024204 A1	2010/02/04	CN 101606265 A	2009/12/16
		CN 101606265 B	2013/08/14
		EP 2115806 A1	2009/11/11
		EP 2115806 A4	2012/06/27
		EP 2115806 B1	2013/04/24
		JP 05230656 B2	2013/07/10
		JP 2011-511396 A	2011/04/07
		KR 10-0793011 B1	2008/01/08
		US 8523958 B2	2013/09/03
		WO 2008-100091 A1	2008/08/21
US 2011-0076572 A1	2011/03/31	없음	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ヒュン・チョル・イ

大韓民国・テジョン・305-728・ユソング・ジョンミンドン・(番地なし)・セジョン
・アパート・105-802

(72)発明者 ジン・ヒ・イ

大韓民国・チュンチョンナムド・330-781・チョナンシー・ドンナムグ・ヨンゴクード
ン・(番地なし)・ヨンゴク・ハラ・ヴィヴァルディ・アパート・(ヨンゴク・マウル)・119
-1902

Fターム(参考) 5E078 AA10 AA11 AA14 AA15 AB02 DA06 DA12 DA13

5G301 CD01

5H029 AJ11 AM09 AM11 BJ01 CJ11 HJ01 HJ02 HJ07