

(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2017-535919

(P2017-535919A)

(43) 公表日 平成29年11月30日(2017.11.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/0565 (2010.01)	H01M 10/0565	4J127
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	5H029
C08F 299/06 (2006.01)	C08F 299/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 77 頁)

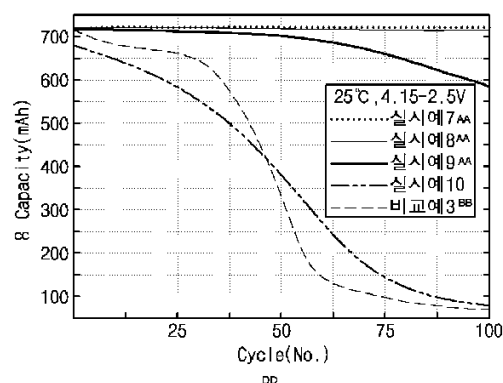
(21) 出願番号	特願2017-517284 (P2017-517284)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(86) (22) 出願日	平成27年10月2日 (2015.10.2)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月30日 (2017.3.30)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/010472	(72) 発明者	キョン・ホ・アン 大韓民国・テジョン・34122・ユソ ン・グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開番号	W02016/053064		
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0133433		
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014.10.2)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0139401		
(32) 優先日	平成27年10月2日 (2015.10.2)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲルポリマー電解質及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明は、ポリマーネットワーク；及び前記ポリマーネットワーク上に含浸されている電解液を含み、前記ポリマーネットワークは少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位A、ウレタンを含む単位C、及びシロキサンを含む単位Eを含むオリゴマーが、3次元構造で結合され形成されているゲルポリマー電解質、及びこれを含むリチウム二次電池に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーネットワーク；及び

前記ポリマーネットワーク上に含浸されている電解液を含み、

前記ポリマーネットワークは、少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含む第 1 オリゴマーが、3 次元構造で結合されて形成されていることを特徴とするゲルポリマー電解質。

【請求項 2】

前記第 1 オリゴマーは、下記式 (1) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質：



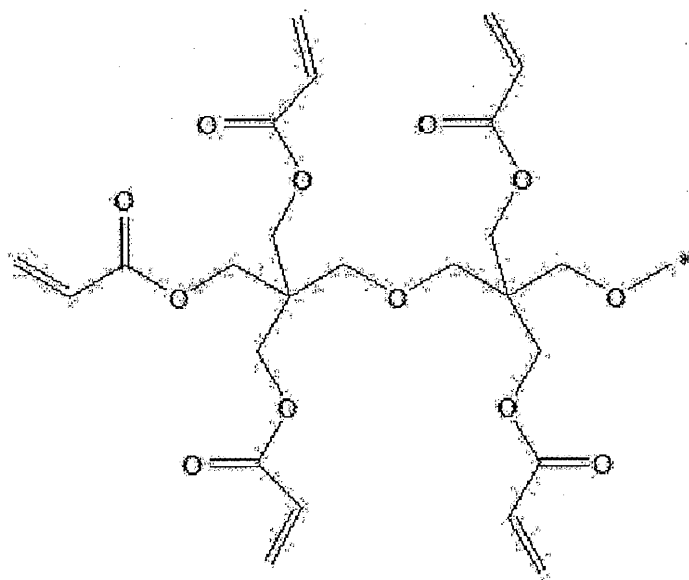
前記式で、

k は、1 から 200 の整数である。

【請求項 3】

前記単位 A は、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシエチル（メタ）アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式 (i) で表される単位であることを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

【化 1】

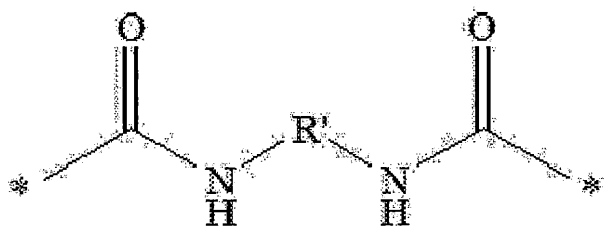


(i)

【請求項 4】

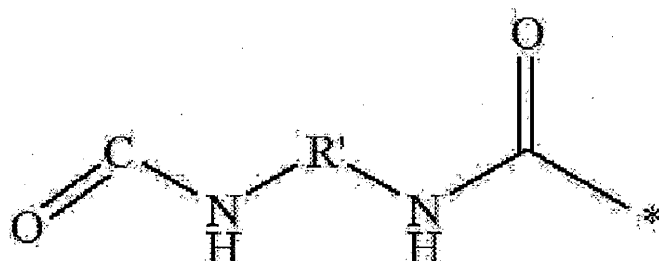
前記単位 C は、下記式 (2a) または式 (2b) で表される単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質：

【化 2】



(2 a)

10



(2 b)

20

前記式で、

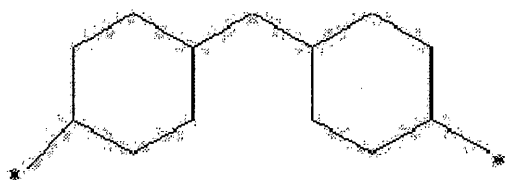
R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビスシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

【請求項 5】

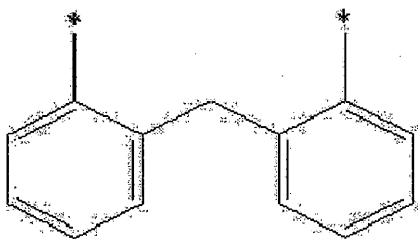
前記 R' は、下記グループからなる群より選択された一つの化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載のゲルポリマー電解質。

30

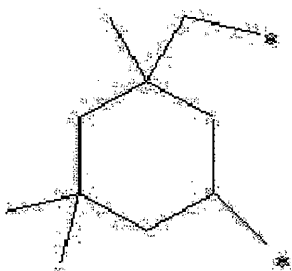
【化 3】



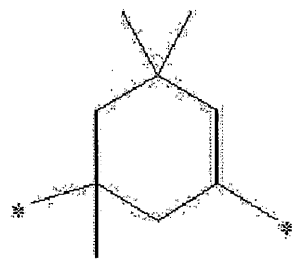
(R-i)



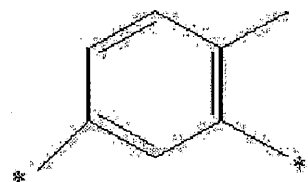
(R-ii)



(R-iii)



(R-iv)



(R-v)

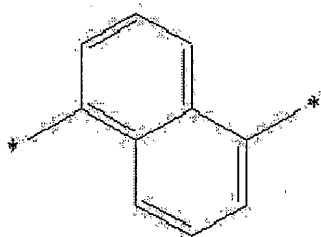
10

20

30

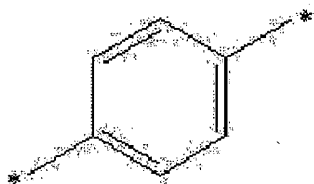
40

【化 4】

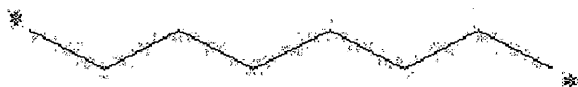


(R-v i)

10



(R-v i i)



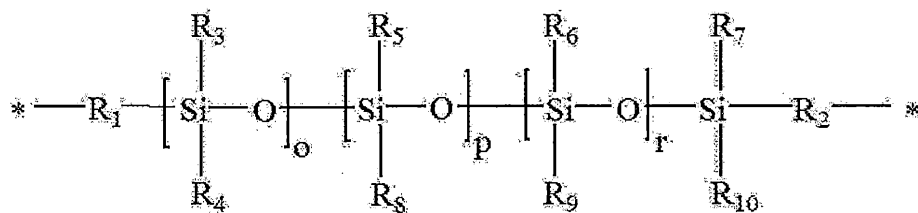
(R-v i i i)

20

【請求項 6】

前記単位 E は、下記式 (3) で表される単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質：

【化 5】



(3)

30

40

前記式で、

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

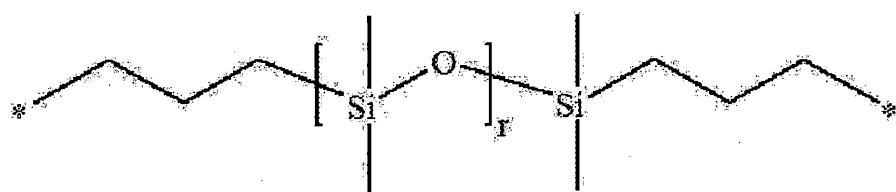
r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

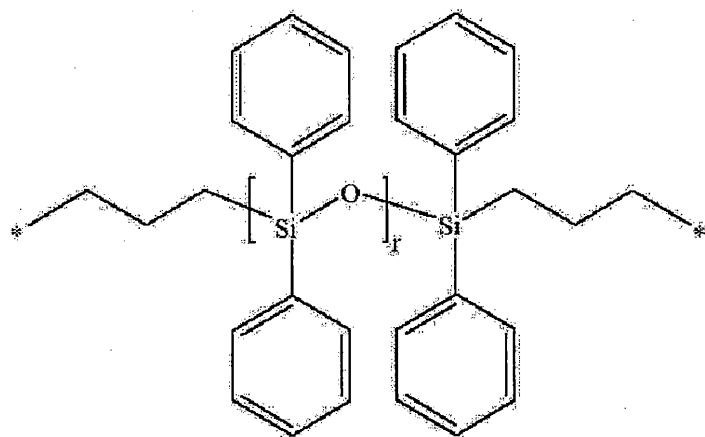
【請求項 7】

前記単位 E は、下記式 (3 a) から (3 g) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のゲルポリマー電解質：

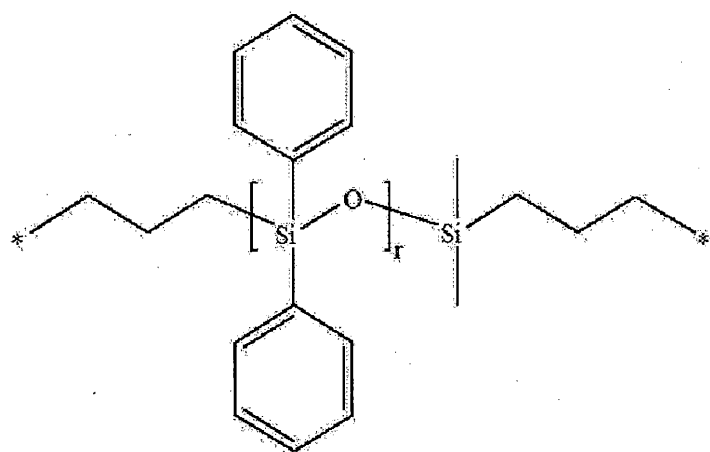
【化 6】



(3 a)



(3 b)



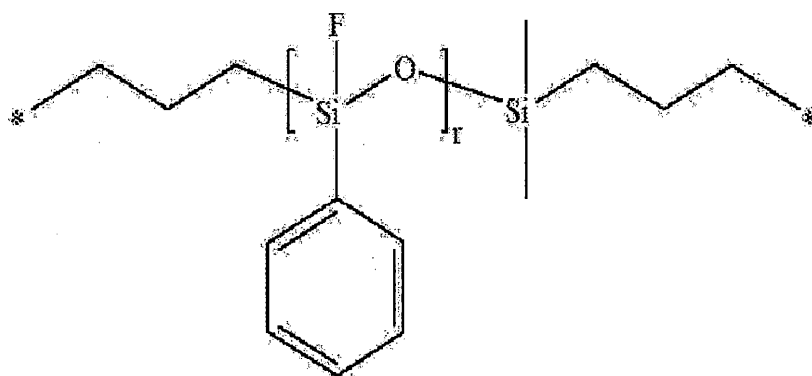
(3 c)

10

20

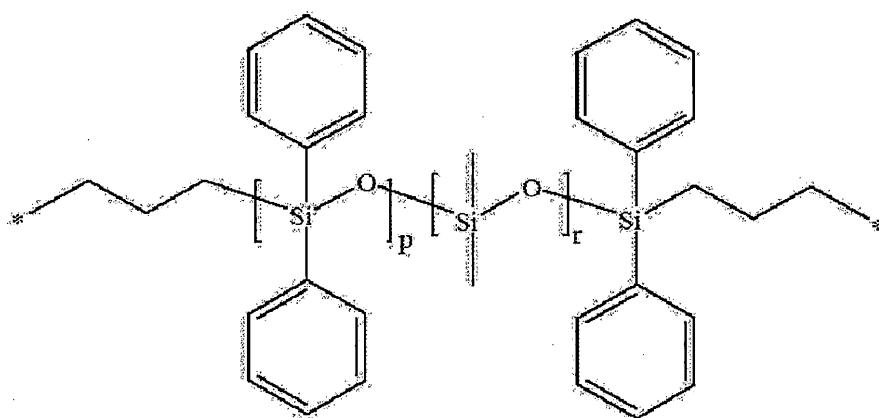
30

【化 7】



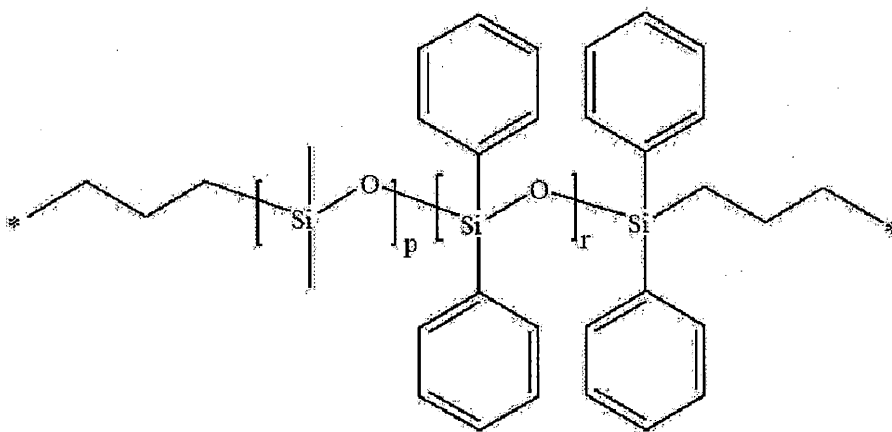
10

(3 d)



20

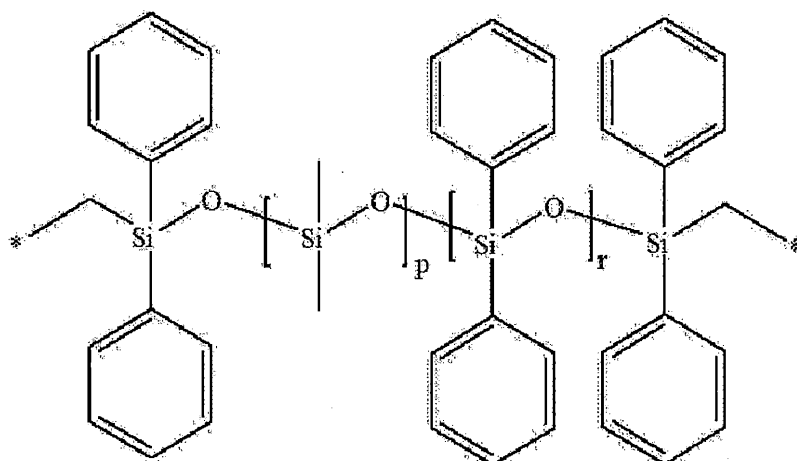
(3 e)



30

(3 f)

【化 8】



(3 g)

10

前記式で、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

20

【請求項 8】

前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

前記単位 C : 単位 E のモル比は、1.005 : 1 から 2 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 9】

前記第 1 オリゴマーは、選択的に下記式 (4) で表される単位 B、及び下記式 (5) で表される単位 D からなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

* - CO - R' - O - * (4)

* - O - [R' - O]_m - * (5)

30

前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

m は、1 から 30 の整数である。

【請求項 10】

前記単位 B は、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載のゲルポリマー電解質。

* - CO - CH₂CH₂ - O - * (B - i)

* - CO - CHCH₃CH₂ - O - * (B - ii)

* - CO - CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂ - O - * (B - iii)

* - CO - CHCH₃CH₂CH₂ - O - * (B - iv)

40

【請求項 11】

前記単位 D は、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載のゲルポリマー電解質。

* - O - CH₂CH₂ - O - * (D - i)

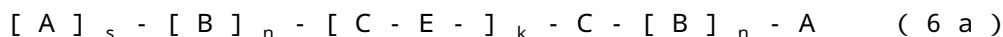
* - O - CHCH₃CH₂ - O - * (D - ii)

【請求項 12】

前記第 1 オリゴマーは、下記式 (6a) から (6c) からなる群より選択された少なく

50

とも一つで表されることを特徴とする請求項 9 に記載のゲルポリマー電解質。



前記式で、

n は、0 または 1 から 30 の整数であり、

k は、1 から 200 の整数であり、

s は、0 または 1 である。

【請求項 13】

前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、前記単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

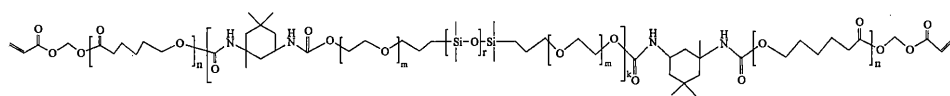
10

前記単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は、0 から 35 : 2 から 201 : 0 から 35 : 1 から 200 (このとき、単位 B 及び D は同時に 0 ではない) であることを特徴とする請求項 9 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 14】

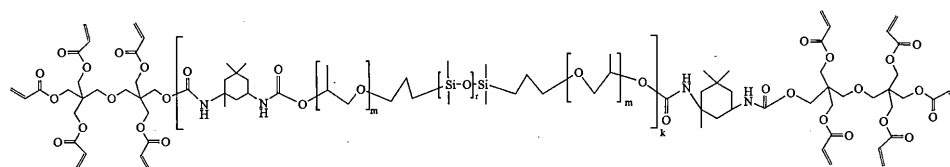
前記第 1 オリゴマーは、下記式 (7a) から (7d) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載のゲルポリマー電解質。

【化 9】

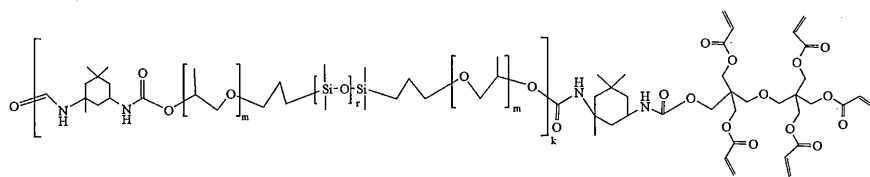


(7a)

20

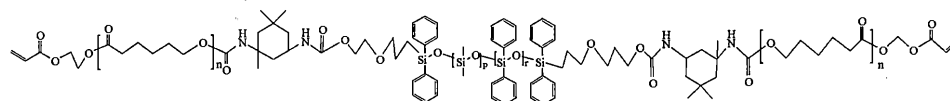


(7b)



(7c)

30



(7d)

前記式で、

40

k は、1 から 200 の整数であり、

n は、1 から 30 の整数であり、

m は、1 から 30 の整数であり、

p は、1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【請求項 15】

前記ゲルポリマー電解質は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ピロピルアクリレート、ピロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレ

50

ート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルアクリレート、及び2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレートからなる群より選択された少なくとも一つから誘導された単位を含む第2オリゴマーをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項16】

前記第2オリゴマーは、第1オリゴマーの全体含量を基準として50重量%以下に含まれることを特徴とする請求項15に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項17】

前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク上に無機物粒子をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項18】

前記第1オリゴマーの重量平均分子量は、1,000から100,000であることを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項19】

前記ゲルポリマー電解質は、25℃で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の Li^+ イオン伝導度を有することを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項20】

前記ゲルポリマー電解質は、25℃で0.3以上の Li^+ イオン移動係数を有することを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項21】

前記ゲルポリマー電解質は、25℃でゲル含量が1重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項22】

前記ゲルポリマー電解質は、25℃で反応性オリゴマーの全体投入量に比べて未反応オリゴマーの含量が20%以下であることを特徴とする請求項1に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項23】

少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位A；
ウレタンを含む単位C；及び
シロキサンを含む単位Eを含むことを特徴とするゲルポリマー電解質。

【請求項24】

シロキサンを含む単位を含有するオリゴマーを含み、
25℃で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の Li^+ イオン伝導度と、
0.3以上の Li^+ イオン移動係数、及び
反応性オリゴマーの全体投入量に比べて未反応オリゴマーの含量が20%以下であることを特徴とするゲルポリマー電解質。

【請求項25】

リチウム塩、
電解液溶媒、
重合開始剤、及び
少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位A、ウレタンを含む単位C、及びシロキサンを含む単位Eを含む第1オリゴマーを含むゲルポリマー電解質を含む請求項1に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項26】

前記第1オリゴマーは、ゲルポリマー電解質用組成物の全体重量に対して0.5重量%

10

20

30

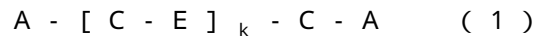
40

50

から 20 重量 % で含まれることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 27】

前記第 1 オリゴマーは、下記式 (1) で表されることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物：



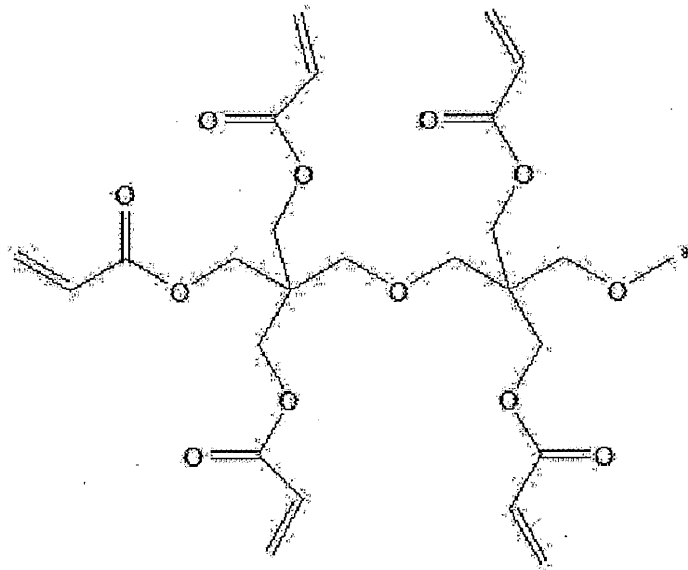
前記式で、

k は、1 から 200 の整数である。

【請求項 28】

前記単位 A は、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式 (i) で表される単位であることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【化 10】

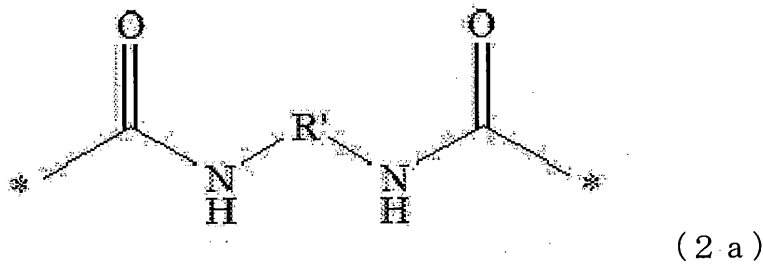


(i)

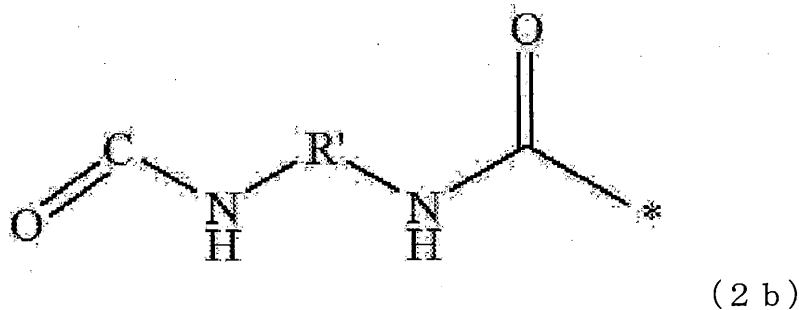
【請求項 29】

前記単位 C は、下記式 (2a) または式 (2b) で表される単位であることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物：

【化 1 1】



10



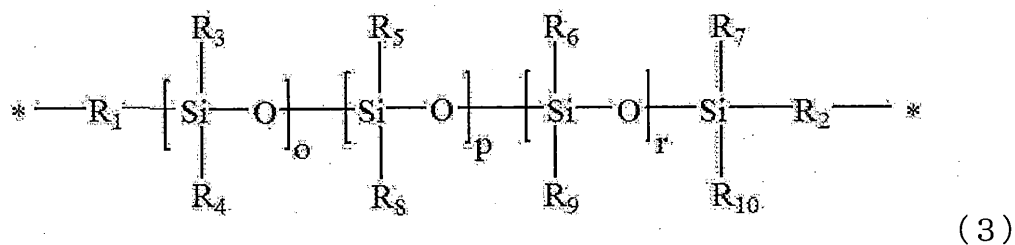
前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビスシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたピアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

【請求項 30】

前記単位 E は、下記式 (3) で表される単位であることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物：

【化 1 2】



前記式で、

R₁ 及び R₂ は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、
R₃ 及び R₄ は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R₅ から R₁₀ は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

40

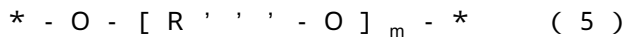
50

【請求項 3 1】

前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、
前記単位 C : 単位 E のモル比は、1 : 0 0 5 : 1 から 2 : 1 であることを特徴とする請求
項 2 5 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 3 2】

前記第 1 オリゴマーは、選択的に下記式 (4) で表される単位 B、及び下記式 (5) で
表される単位 D からなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含むことを
特徴とする請求項 2 5 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。



10

前記式で、

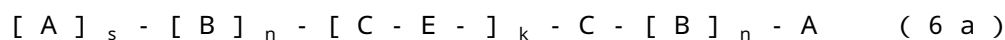
R' は、炭素数 1 から 1 0 の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素
数 1 から 1 0 の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

R' は、炭素数 1 から 1 0 の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭
素数 1 から 1 0 の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

m は、1 から 3 0 の整数である。

【請求項 3 3】

前記オリゴマーは、下記式 (6 a) から (6 c) からなる群より選択された少なくとも
一つで表されることを特徴とする請求項 3 2 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。



20



前記式で、

n は、0 または 1 から 3 0 の整数であり、

k は、1 から 2 0 0 の整数であり、

s は、0 または 1 である。

【請求項 3 4】

前記オリゴマー 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

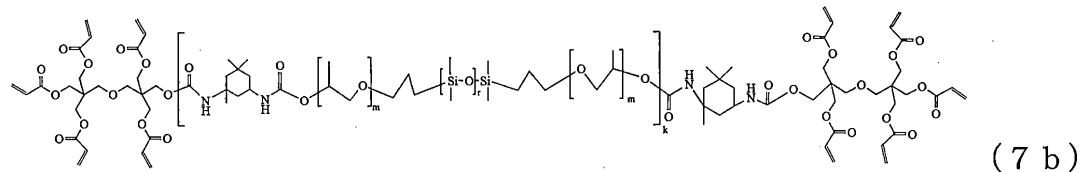
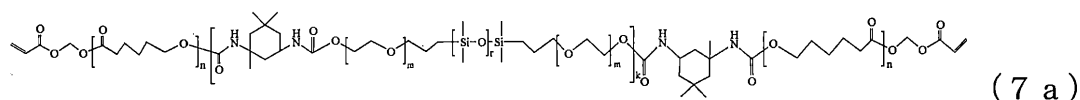
単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は、0 から 3 5 : 2 から 2 0 1 : 0 から 3 5 :
1 から 2 0 0 (このとき、単位 B 及び D は同時に 0 ではない) であることを特徴とする請
求項 3 2 に記載のゲルポリマー電解質。

30

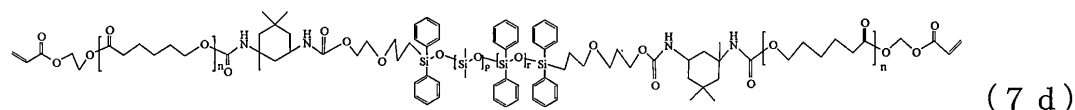
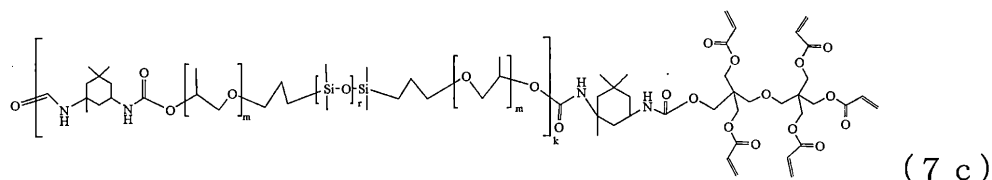
【請求項 3 5】

前記第 1 オリゴマーは、下記式 (7 a) から (7 d) からなる群より選択された少なく
とも一つの化合物であることを特徴とする請求項 2 5 に記載のゲルポリマー電解質用組成
物。

【化 1 3】



10



20

前記式で、

k は、1 から 200 の整数であり、

n は、1 から 30 の整数であり、

m は、1 から 30 の整数であり、

p は、1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

30

【請求項 36】

前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク上に無機物粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 37】

前記オリゴマーの重量平均分子量は、1,000 から 100,000 であることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 38】

前記重合開始剤は、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチル-ヘキサノーエイト、クミルヒドロペルオキシド、ヒドロゲンペルオキシド、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)、AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile)及びAMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)からなる群より選択される単一物または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

40

【請求項 39】

前記重合開始剤は、オリゴマーの全体含量に対して0.01重量%から2重量%で含まれることを特徴とする請求項 25 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 40】

前記リチウム塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiCl

50

O_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiC_4BO_8 、 LiTFSI 、 LiFSI 、及び LiClO_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であることを特徴とする請求項25に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項41】

前記リチウム塩は、前記重合開始剤とオリゴマーの全体含量に対して10から50重量%を含むことを特徴とする請求項25に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項42】

前記電解液溶媒は、線形カーボネート、環形カーボネートまたはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項25に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

10

【請求項43】

前記線形カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルピロピルカーボネート及びエチルピロピルカーボネートからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含み、前記環形カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ビニレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことを特徴とする請求項42に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項44】

20

リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極、及び前記正極と負極との間に配置されるポリマー電解質を含み、
前記ポリマー電解質は、請求項1に記載のゲルポリマー電解質を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項45】

前記リチウム二次電池の充電電圧は、2.5Vから5.0Vであることを特徴とする請求項44に記載のリチウム二次電池。

【請求項46】

第1電極、第2電極、電気変色物質及び
請求項1に記載のゲルポリマー電解質を含む電気変色素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願(等)との相互引用

本出願は、2014年10月2日付韓国特許出願第10-2014-0133433号及び2015年10月2日付韓国特許出願第10-2015-0139401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、ゲルポリマー電解質及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

40

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、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おり、このような二次電池のうち高いエネルギー密度と電圧を有するリチウム二次電池が常用化されて広く用いられている。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム金属酸化物が用いられており、負極活物質としてはリチウム金属、リチウム合金、結晶質または非晶質炭素または炭素複合体が用いられている。前記二次電池は、正極及び負極活物質を適当な厚さと長さで集電体に塗布するか、または活物質自体をフィルム状に塗布した後、絶縁体である分離膜とともに

50

巻くか積層して電極組立体を製造し、缶またはこれと類似の容器に入れた後、電解液を注入する方法により製造される。

【0005】

従来、電気化学反応を用いた電池、電気二重層キャパシターなどの電気化学素子用電解質としては液体状態の電解質、特に非水系有機溶媒に塩を溶解したイオン伝導性液体電解質が主に用いられてきた。

【0006】

しかし、このように液体状態の電解質を用いると、電極物質が劣化し、有機溶媒が揮発される可能性が大きいだけでなく、周辺温度及び電池自体の温度上昇による燃焼のため安全性に問題がある。特に、リチウム二次電池は、充放電の進行時にカーボネート有機溶媒の分解及び/又は有機溶媒と電極との副反応により電池内部にガスが発生して電池の厚さを膨張させる問題点があり、高温貯蔵時にはこのような反応が加速化され、ガス発生量がさらに増加するようになる。

10

【0007】

このように持続的に発生されたガスは、電池の耐圧増加を誘発させて角型電池が特定の方向に膨らんで爆発するか、または電池の特定面の中心部が変形されるなど、安全性低下をもたらすだけでなく、電池内の電極面で密着性に局所的な相違点を発生させ、電極反応が全体電極面で同一に起こらないので、電池の性能が低下される短所を引き起こすようになる。

20

【0008】

一方、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高くなるにつれて、小型軽量化及び高容量で充放電可能な二次電池の開発が要求されている。これによって、最近、液体電解質よりポリマーからなるポリマー電解質を用いた電池開発が注目されている。

【0009】

一般的に、電池の安全性は、液体電解質<ゲルポリマー電解質<固体高分子電解質の順で向上するのに反して、電池性能は減少するものと知られている。

【0010】

すなわち、前記ゲルポリマー電解質は、電解液だけでなる液体電解質に比べて、リチウムイオンの伝導性が低いという短所がある。したがって、これを改善するために、前記ゲルポリマー電解質の厚さを薄くする方法が提案された。しかし、この場合、機械的強度が減少され、電池製造時に正極と負極が短絡されるので、ポリマー電解質が短絡される問題が発生するなど、電池性能及び安全性向上に問題がある。

30

【0011】

したがって、電池安全性及び電池性能が全て改善されたゲルポリマー電解質に対する開発が必要な実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】韓国特許公開第10-2013-0058403号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明で解決しようとする課題は、ウレタン、アクリレート及びシロキサンを含むオリゴマーからなるポリマーネットワークを含むゲルポリマー電解質を提供することである。

【0014】

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にある目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記課題を解決するために、本発明の一実施形態は、

50

ポリマーネットワーク；及び

前記ポリマーネットワーク上に含浸されている電解液を含み、

前記ポリマーネットワークは、少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含むオリゴマーが、3次元構造で結合されて形成されたことを特徴とするゲルポリマー電解質を提供する。

【0016】

また、本発明の一実施形態は、

リチウム塩、

電解液溶媒、

重合開始剤、及びゲルポリマー電解質を含み、

前記ゲルポリマー電解質は、少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A；ウレタンを含む単位 C；及びシロキサンを含む単位 E；を含むオリゴマーを含むゲルポリマー電解質用組成物を提供する。

【0017】

また、本発明の一実施形態は、

リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極、及び前記正極と負極との間に配置されるゲルポリマー電解質を含み、

前記ゲルポリマー電解質として本発明の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。

【0018】

すなわち、本発明の多くの実施形態は、次のようなゲルポリマー電解質またはリチウム二次電池を提供する。

【0019】

(1) ポリマーネットワーク；及び前記ポリマーネットワーク上に含浸されている電解液を含み、前記ポリマーネットワークは少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含む第 1 オリゴマーが、3次元構造で結合されて形成されたゲルポリマー電解質。

【0020】

(2) 前記第 1 オリゴマーは、下記式 (1) で表される前記 (1) に記載のゲルポリマー電解質：

$A - [C - E]_k - C - A$ (1)

前記式で、

k は 1 から 200 の整数である。

【0021】

(3) 前記単位 A は、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式 (i) で表される化合物から誘導された単位である前記 (1) から (2) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0022】

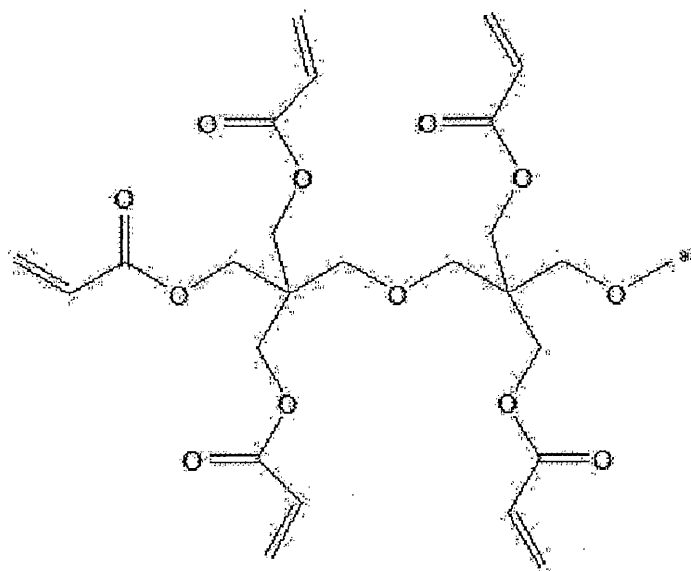
10

20

30

40

【化 1】



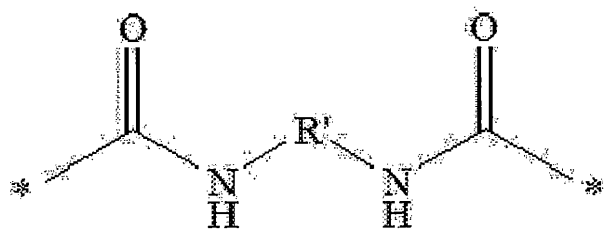
(i)

【 0 0 2 3 】

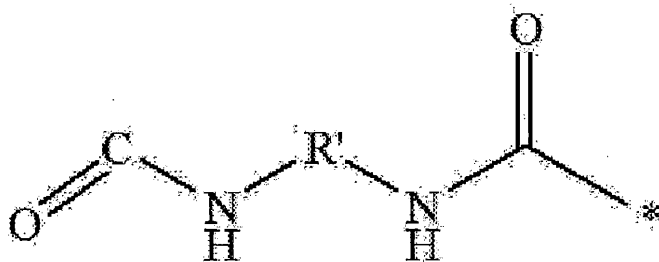
(4) 前記単位 C は、下記式 (2 a) または式 (2 b) で表される単位を含む前記 (1) から (3) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質：

【 0 0 2 4 】

【化 2】



(2 a)



(2 b)

【 0 0 2 5 】

前記式で、

R ' は、炭素数 1 から 1 0 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 1 0 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 2 0 の置換または非置換されたビシ

クロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

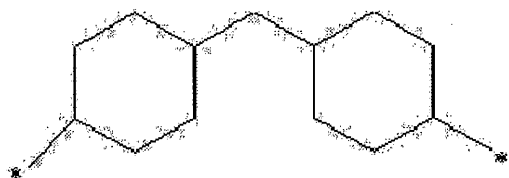
【 0 0 2 6 】

(5) 前記 R ' は、下記グループからなる群より選択された一つの化合物である前記 (1) から (4) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質：

【 0 0 2 7 】

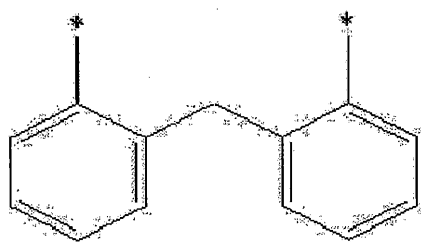
【化 3】

10



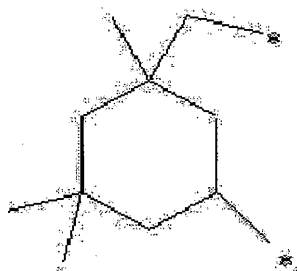
(R-i)

20



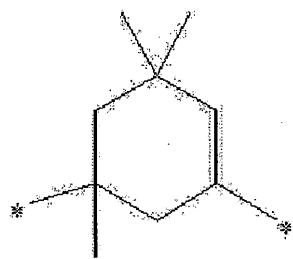
(R-ii)

30

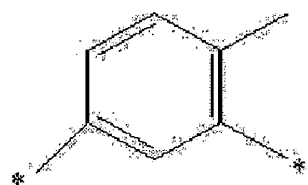


(R-iii)

40



(R-iv)

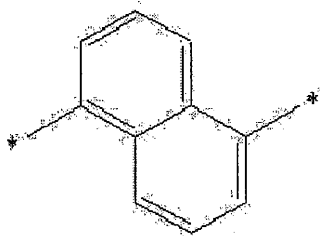


(R-v)

【 0 0 2 8 】

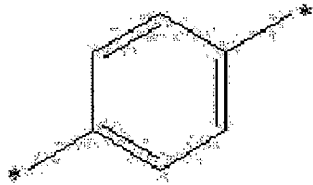
50

【化 4】

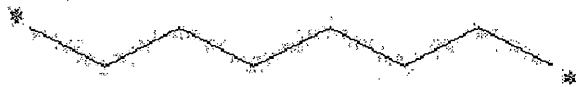


(R-v i)

10



(R-v i i)



(R-v i i i)

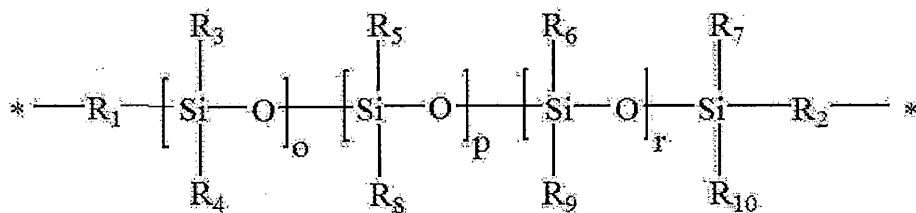
20

【0029】

(6) 前記単位 E は、下記式 (3) で表される単位を含む前記 (1) から (5) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質：

【0030】

【化 5】



(3)

30

【0031】

前記式で、

40

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、
 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

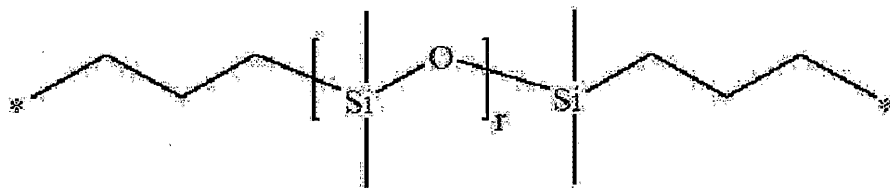
【0032】

50

(7) 前記単位 E は、下記式 (3 a) から (3 g) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物を含む前記 (1) から (6) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質：

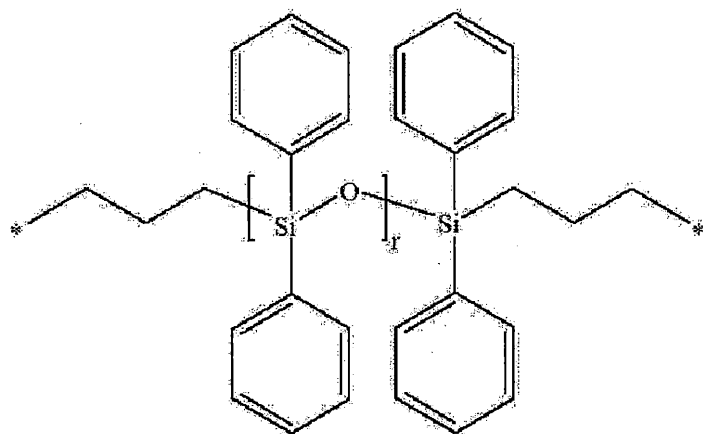
【0033】

【化6】



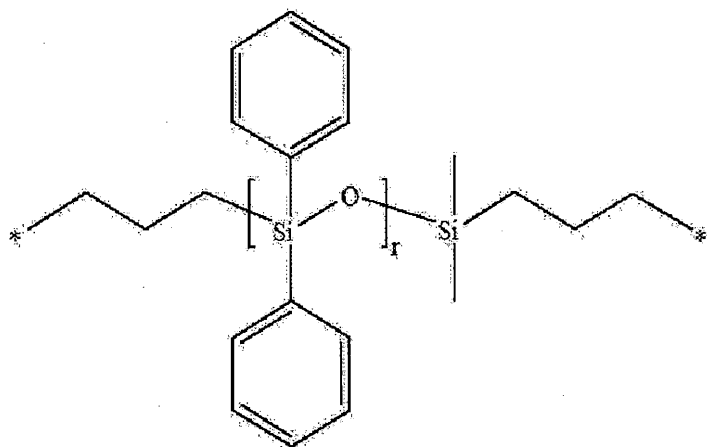
10

(3 a)



20

(3 b)



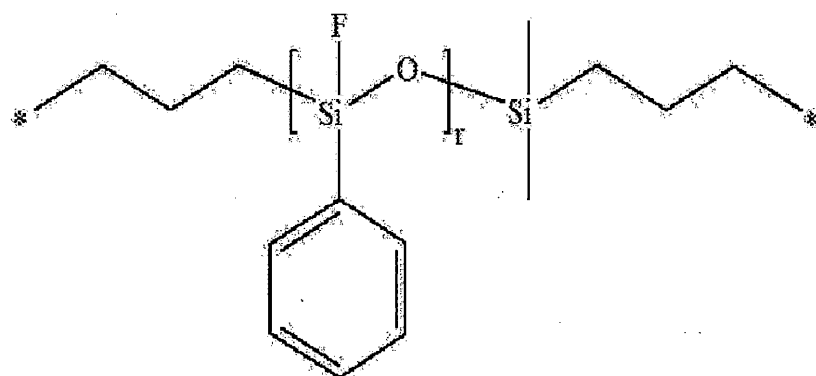
30

(3 c)

【0034】

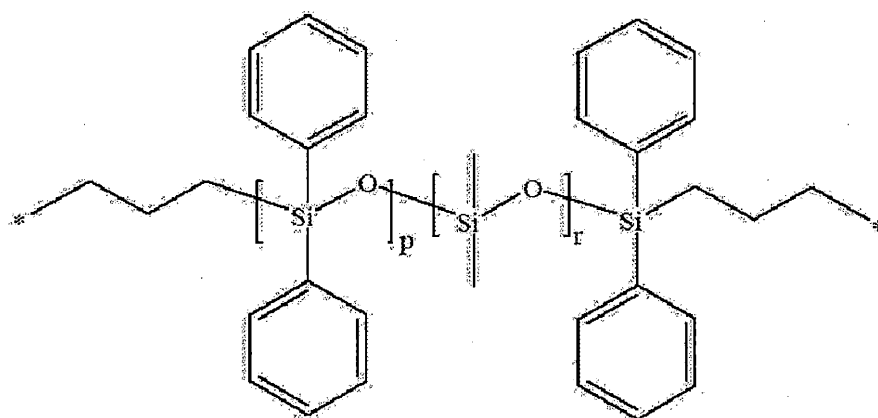
40

【化 7】



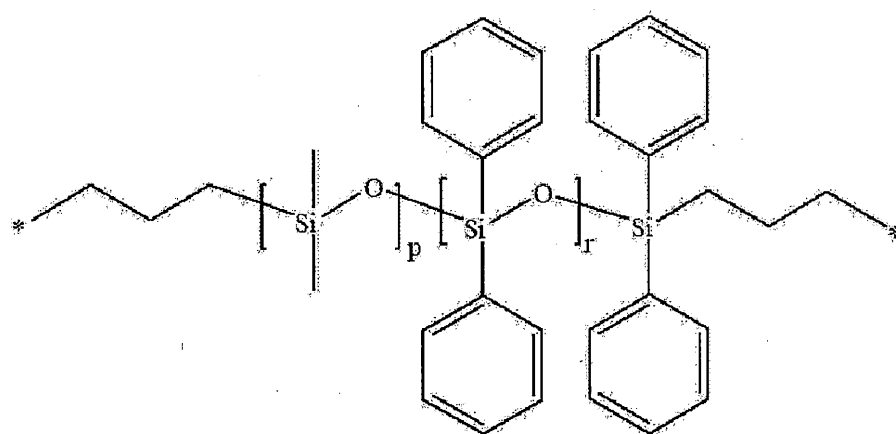
10

(3 d)



20

(3 e)



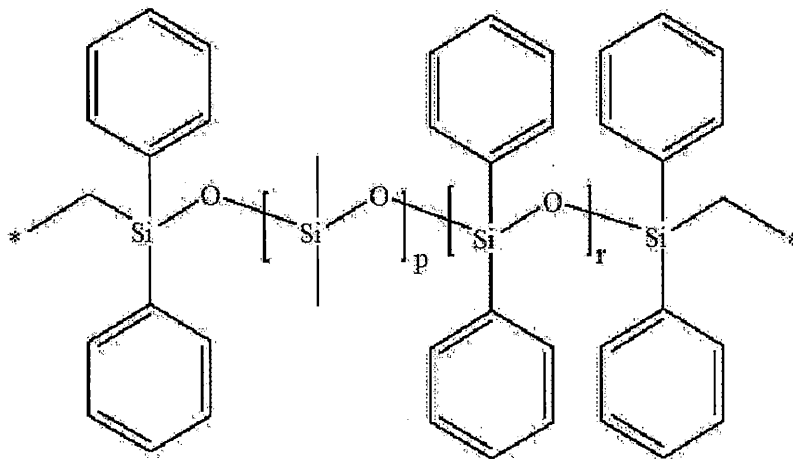
30

(3 f)

40

【 0 0 3 5 】

【化 8】



(3 g)

10

【0036】

前記式で、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

20

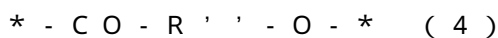
【0037】

(8) 前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、
前記単位 C : 単位 E のモル比は、1.005 : 1 から 2 : 1 である前記 (1) から (7) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0038】

(9) 前記第 1 オリゴマーは、選択的に下記式 (4) で表される単位 B 及び下記式 (5) で表される単位 D からなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含む前記 (1) から (8) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

30



前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアリレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアリレン基であり、

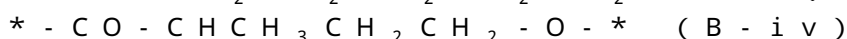
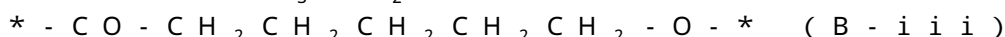
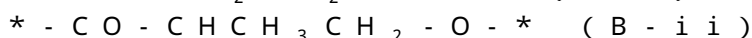
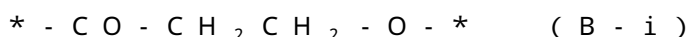
R'' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアリレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアリレン基であり、

m は、1 から 30 の整数である。

【0039】

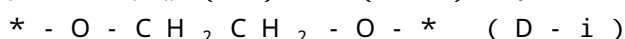
(10) 前記単位 B は、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つの化合物である前記 (1) から (9) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

40



【0040】

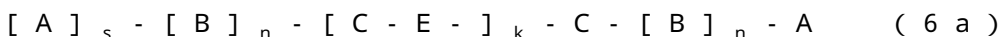
(11) 前記単位 D は、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つの化合物である前記 (1) から (10) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。



50

【 0 0 4 1 】

(1 2) 前記第 1 オリゴマーは、下記式 (6 a) から (6 c) からなる群より選択された少なくとも一つで表される前記 (1) から (1 1) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。



前記式で、

n は、0 または 1 から 30 の整数であり、

k は、1 から 200 の整数であり、

s は、0 または 1 である。

10

【 0 0 4 2 】

(1 3) 前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、前記単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

前記単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は、0 から 35 : 2 から 201 : 0 から 35 : 1 から 200 (このとき、単位 B 及び D は同時に 0 ではない) である前記 (1) から (1 2) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

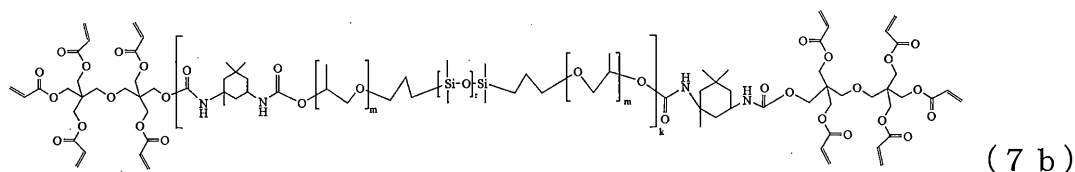
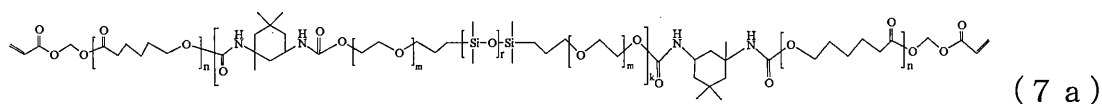
【 0 0 4 3 】

(1 4) 前記第 1 オリゴマーは、下記式 (7 a) から (7 d) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物である前記 (1) から (1 3) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

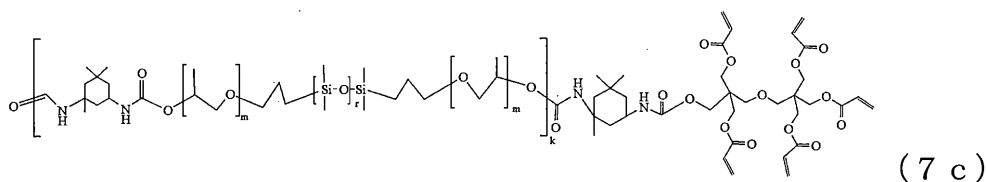
20

【 0 0 4 4 】

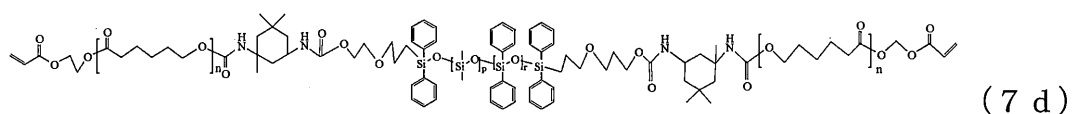
【 化 9 】



30



40



【 0 0 4 5 】

前記式で、

k は、1 から 200 の整数であり、

n は、1 から 30 の整数であり、

m は、1 から 30 の整数であり、

50

p は、1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【0046】

(15) 前記ゲルポリマー電解質は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ピロピルアクリレート、ピロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルアクリレート、及び 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレートからなる群より選択された少なくとも一つから誘導された単位を含む第 2 オリゴマーをさらに含む前記 (1) から (14) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

10

【0047】

(16) 前記第 2 オリゴマーは、第 1 オリゴマーの全体含量を基準として 50 重量 % 以下に含まれる前記 (1) から (15) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0048】

(17) 前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク上に無機物粒子をさらに含有する前記 (1) から (16) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

20

【0049】

(18) 前記第 1 オリゴマーの重量平均分子量は、1,000 から 100,000 である前記 (1) から (17) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0050】

(19) 前記ゲルポリマー電解質は、25 (Celsius) 温度で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の Li^+ イオン伝導度を有する前記 (1) から (18) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0051】

(20) 前記ゲルポリマー電解質は、25 温度で 0.3 以上の Li^+ イオン移動係数を有する前記 (1) から (19) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

30

【0052】

(21) 前記ゲルポリマー電解質は、25 温度でゲル含量が 1 重量 % 以上である前記 (1) から (20) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0053】

(22) 前記ゲルポリマー電解質は、25 温度で反応性オリゴマーの全体投入量に比べて未反応オリゴマーの含量が 20 % 以下である前記 (1) から (21) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0054】

(23) 少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A ; ウレタンを含む単位 C ; 及びシロキサンを含む単位 E を含むゲルポリマー電解質。

40

【0055】

(24) シロキサンを含む単位を含有するオリゴマーを含み、
25 温度で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の Li^+ イオン伝導度と、
0.3 以上の Li^+ イオン移動係数、及び反応性オリゴマーの全体投入量に比べて未反応オリゴマーの含量が 20 % 以下であるゲルポリマー電解質。

【0056】

(25) リチウム塩、電解液溶媒、重合開始剤、及び少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含む第 1 オリゴマーを含む前記 (1) から (23) のう

50

ちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0057】

(26) 前記第1オリゴマーは、ゲルポリマー電解質用組成物の全体重量に対して0.5重量%から20重量%で含まれる前記(25)項に記載されたゲルポリマー電解質用組成物。

【0058】

(27) 前記第1オリゴマーは、下記式(1)で表される前記(25)から(26)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物：



前記式で、

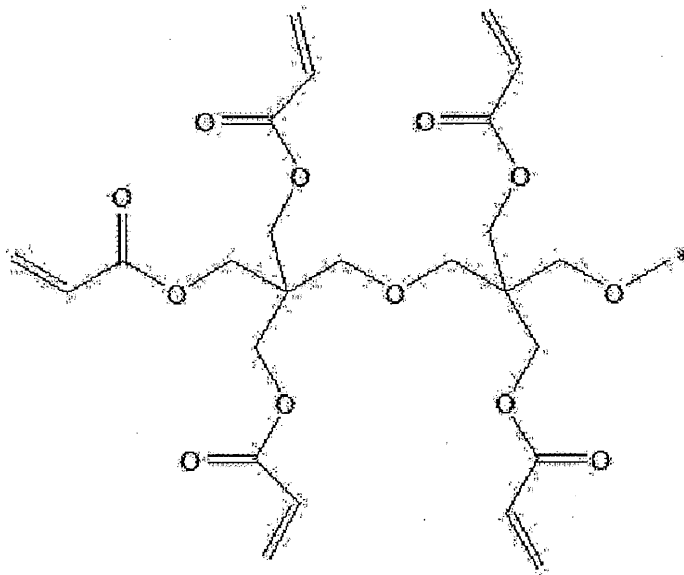
kは、1から200の整数である。

【0059】

(28) 前記単位Aは、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式(i)で表される単位である前記(25)から(27)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0060】

【化10】



(i)

【0061】

(29) 前記単位Cは、下記式(2a)または式(2b)で表される単位である前記(25)から(28)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物：

【0062】

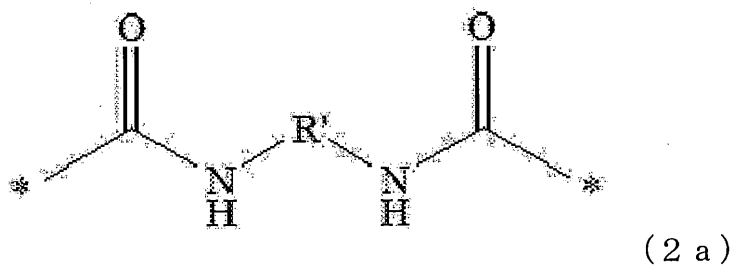
10

20

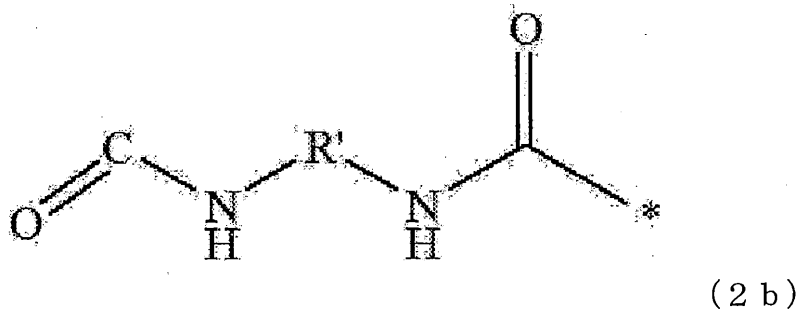
30

40

【化 1 1】



10



【 0 0 6 3】

20

前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビスシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

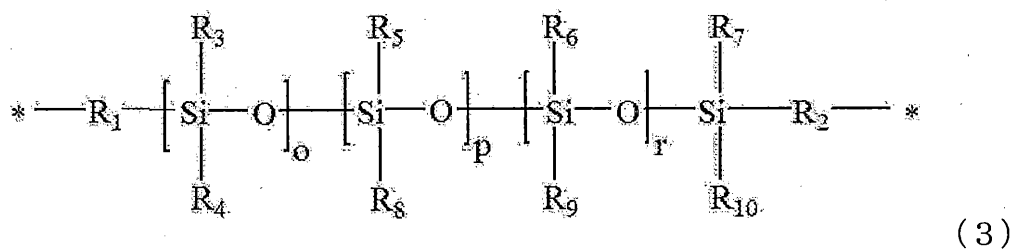
【 0 0 6 4】

(30) 前記単位 E は、下記式 (3) で表される単位である前記 (25) から (29) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物：

30

【 0 0 6 5】

【化 1 2】



40

【 0 0 6 6】

前記式で、

R₁ 及び R₂ は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、
 R₃ 及び R₄ は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、
 R₅ から R₁₀ は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、
 o は、0 または 1 の整数であり、
 p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

50

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【0067】

(31) 前記第1オリゴマーの1モルのうち、単位Aは1モルまたは2モルであり、前記単位C : 単位Eのモル比は1 : 005 : 1 から 2 : 1 である前記(25)から(30)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0068】

(32) 前記第1オリゴマーは、選択的に下記式(4)で表される単位B、及び下記式(5)で表される単位Dからなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含む前記(25)から(31)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

10

* - C O - R' - O - * (4)

* - O - [R' - O]_m - * (5)

前記式で、

R' は、炭素数1から10の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素数1から10の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

R' は、炭素数1から10の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素数1から10の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

m は、1 から 30 の整数である。

【0069】

(33) 前記オリゴマーは、下記式(6a)から(6c)からなる群より選択された少なくとも一つで表される前記(25)から(32)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

20

[A]_s - [B]_n - [C - E -]_k - C - [B]_n - A (6a)

[A]_s - [C - D - E - D]_k - C - A (6b)

[A]_s - [B]_n - [C - D - E - D]_k - C - [B]_n - A (6c)

前記式で、

n は、0 または 1 から 30 の整数であり、

k は、1 から 200 の整数であり、

s は、0 または 1 である。

【0070】

30

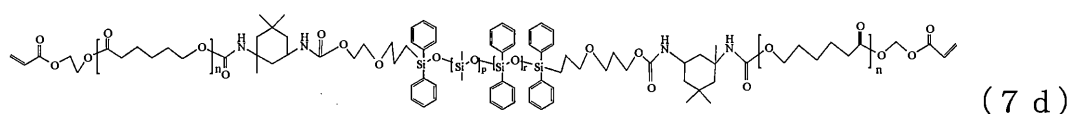
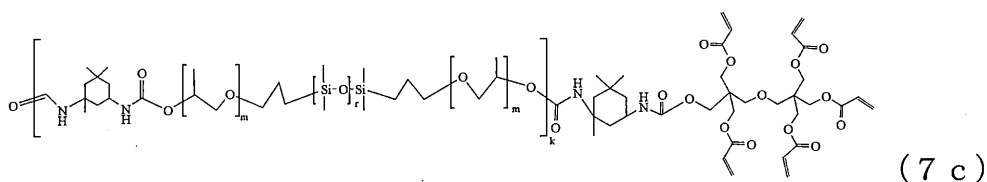
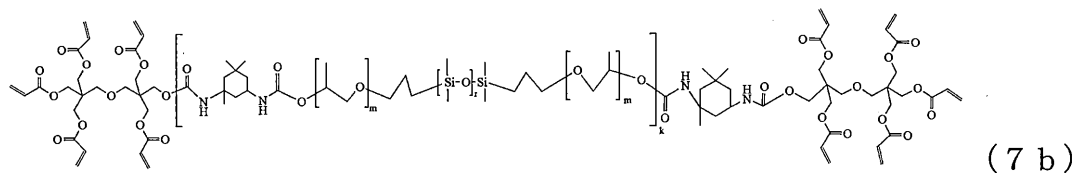
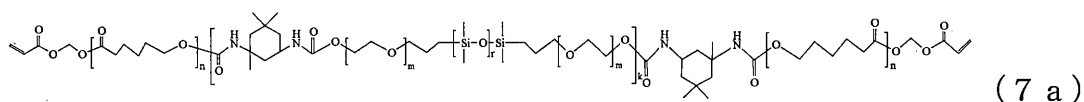
(34) 前記オリゴマーの1モルのうち、単位Aは1モルまたは2モルであり、単位B : 単位C : 単位D : 単位Eのモル比は、0 から 35 : 2 から 201 : 0 から 35 : 1 から 200 (このとき、単位B及びDは同時に0ではない) である前記(25)から(33)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【0071】

(35) 前記第1オリゴマーは、下記式(7a)から(7d)からなる群より選択された少なくとも一つの化合物である前記(25)から(34)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0072】

【化 1 3】



10

20

【0073】

前記式で、

k は、1 から 200 の整数であり、

n は、1 から 30 の整数であり、

m は、1 から 30 の整数であり、

p は、1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

30

【0074】

(36) 前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク上に無機物粒子をさらに含有する前記(25)から(35)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0075】

(37) 前記オリゴマーの重量平均分子量は、1,000 から 100,000 である前記(25)から(36)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0076】

(38) 前記重合開始剤は、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルオキシド-2-エチル-ヘキサノエイト、クミルヒドロペルオキシド、ヒドロゲンペルオキシド、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)、AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile)及びAMVN(2,2'-Azobisdimethylvaleronitrile)からなる群より選択される単一物または2種以上の混合物である前記(25)から(37)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

40

【0077】

(39) 前記重合開始剤は、オリゴマーの全体含量に対して0.01重量%から2重量%で含まれる前記(25)から(38)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質

50

用組成物。

【0078】

(40) 前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiC_4BO_8 、 LiTFSI 、 LiFSI 、及び LiClO_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物である前記(25)から(39)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0079】

(41) 前記リチウム塩は、前記重合開始剤とオリゴマーの全体含量に対して10から50重量%を含む前記(25)から(40)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

10

【0080】

(42) 前記電解液溶媒は、線形カーボネート、環形カーボネートまたはこれらの組み合わせである前記(25)から(41)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【0081】

(43) 前記線形カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルピロピルカーボネート及びエチルピロピルカーボネートからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含み、前記環形カーボネートはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ビニレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含む前記(25)から(42)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

20

【0082】

(44) リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極、及び前記正極と負極との間に配置されるポリマー電解質を含み、前記ポリマー電解質は前記(1)から(22)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質を含むリチウム二次電池。

30

【0083】

(45) 前記リチウム二次電池の充電電圧は、2.5Vから5.0Vである前記(44)項に記載のリチウム二次電池。

【0084】

(46) 第1電極、第2電極、電気変色物質及び前記(1)から(22)のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質を含む電気変色素子。

【発明の効果】

【0085】

本発明のゲルポリマー電解質は、ウレタン、アクリレート及びシロキサンを含むオリゴマーからなるポリマーネットワークを含むことにより、イオン伝導度とともに機械的強度を向上させることができる。したがって、寿命特性及び容量特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。それだけでなく、本発明のゲルポリマー電解質の場合、水系及び非水系負極システムに全て使用可能であるとの長所がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】実験例4による充・放電テスト結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0087】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳しく説明する。

【0088】

50

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、通常のかつ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良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の原則に即して、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0089】

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

【0090】

具体的に本発明の一実施形態は、

ポリマーネットワーク；及び

前記ポリマーネットワーク上に含浸されている電解液を含み、

前記ポリマーネットワークは、少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位A、ウレタンを含む単位C、及びシロキサンを含む単位Eを含む第1オリゴマーが、3次元構造で結合されて形成されたことを特徴とするゲルポリマー電解質を提供する。

【0091】

一般的に、ゲル型ポリマー電解質は、安全性及び機械的物性が固体高分子電解質に比べて脆弱であるだけでなく、液体電解質と比べてイオン伝導度などが低いという短所を有している。よって、最近、オリゴマーのような共重合体を用いて機械的な物性やイオン伝導度を向上させようとする研究が進められている。しかし、単量体を単独で用いる場合には、サイクル特性の悪化と所望する水準の機械的特性を得ることができないとの問題点がある。オリゴマー化合物を単独で用いる場合には、物性の調節が容易でないだけでなく、電池内に均一な高分子の形成が難しいため、最近の高容量及び大型電池に適用するのに困難があり得る。

【0092】

本発明では、電気化学的特性と機械的特性を相互補完できる物性を有する化合物等を重合して製造されたオリゴマー化合物により形成されたポリマーネットワークを含むゲルポリマー電解質を提供することにより、このような問題を一度に解決しようとした。

【0093】

特に、従来のアクリレートのような極性の末端基を含むゲルポリマー電解質の場合、P V D Fのような非水系バインダーを用いる非水系負極システムに適用された際には大きな無理がなかったが、C M CやS B Rなどの水系バインダーを用いる水系負極システムに用いる場合、抵抗によりイオン伝導度が低くなる短所が発生している。よって、本発明では、前記アクリル酸を含む単量体から誘導された単位A、ウレタンを含む単位C、及びシロキサンを含む単位Eなどの比率を適宜調節したオリゴマーを含むゲルポリマー電解質を提供することにより、非水系だけでなく、水系負極システムのような如何なる状況でも副反応の発生を防止し、抵抗を低めてイオン伝導度を向上させ得る効果を具現することができる。

【0094】

先ず、本発明のゲルポリマー電解質に含まれる前記第1オリゴマーは、下記式(1)で表され得る。



前記式で、

kは、1から200の整数である。

【0095】

具体的に、本発明のゲルポリマー電解質を具現するにおいて、前記オリゴマーをなす単位Aは、オリゴマー内で硬化反応を介してゲル高分子を形成する役割を行う成分であって、分子構造内に少なくとも一つの炭素-酸素の単一結合を含有する単官能性または多官能性(メタ)アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位であって、具体的に1から20個、好ましくは1から10個のアクリレートまたはメタクリレート構造

10

20

30

40

50

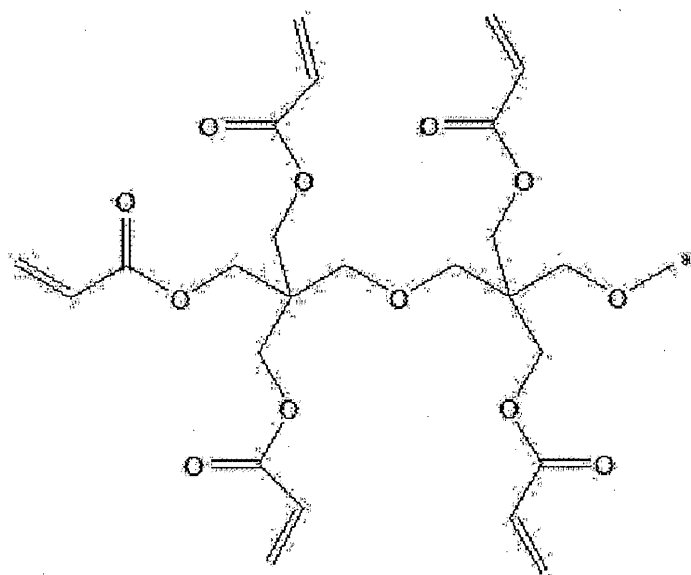
を含む化合物であることができる。

【0096】

具体的に、前記オリゴマーをなす単位Aは、その代表的な例としてヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシエチル（メタ）アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式（i）で表される単位を含むことができる。

【0097】

【化14】



(i)

【0098】

また、本発明のゲルポリマー電解質を具現するにおいて、前記オリゴマーをなす前記単位Cはイオン伝達特性を調節し、機械的物性及び密着力を調節する機能を付与するための成分であって、具体的に塩の陰イオンを固定化し、高分子の柔軟性を確保できるように分子内に固い（rigid）構造を形成するために必要な単位構造である。

【0099】

具体的に前記単位Cは、下記式（2a）または式（2b）の化合物で表され得る。

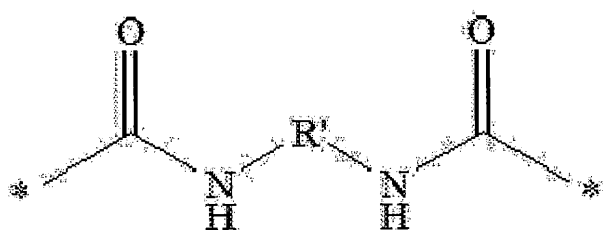
【0100】

10

20

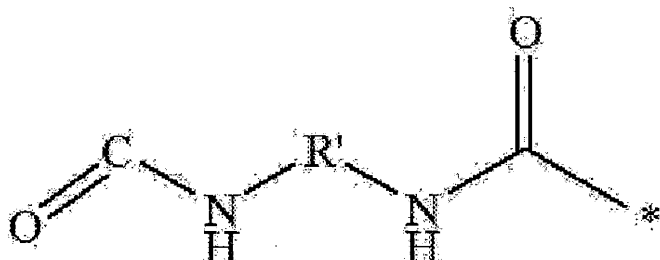
30

【化 1 5】



(2 a)

10



(2 b)

【0 1 0 1】

20

前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

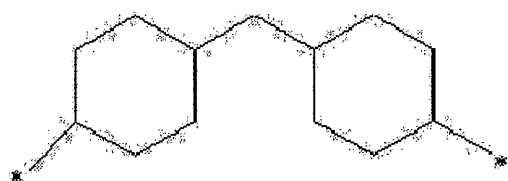
【0 1 0 2】

このとき、前記式 (2 a) または式 (2 b) の化合物において、前記 R' は下記グループからなる群より選択されたものを含むことができる。

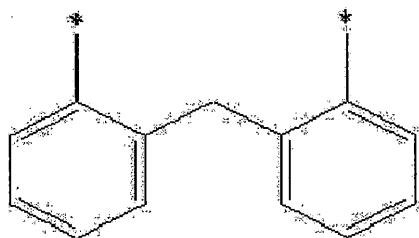
30

【0 1 0 3】

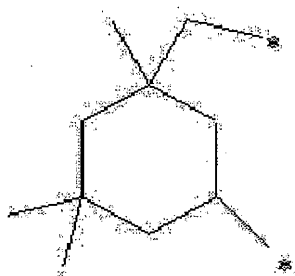
【化 1 6】



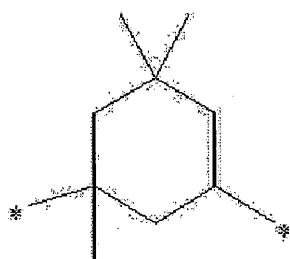
(R-i)



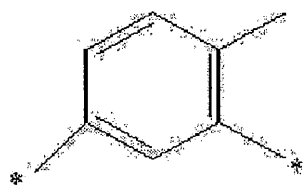
(R-ii)



(R-iii)



(R-iv)



(R-v)

【 0 1 0 4】

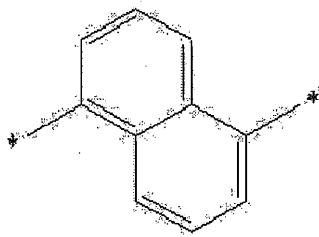
10

20

30

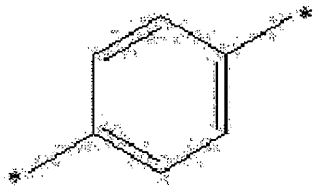
40

【化 1 7】

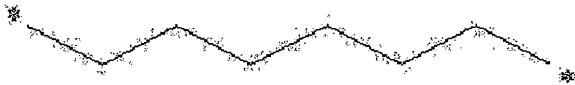


(R-v i)

10



(R-v i i)



(R-v i i i)

20

【0 1 0 5】

また、本発明のゲルポリマー電解質を具現するにおいて、前記オリゴマーをなす前記単位 E は、機械的物性と分離膜との親和力を調節するために添加される成分であって、具体的に高分子構造内でウレタン結合による固い構造領域以外の柔軟性を確保するための構造を形成するとともに、低い極性を用いてポリオレフィン系分離膜原綴との親和力を高めることができる。特に、ポリオレフィン系分離膜原綴との親和力が向上する場合、抵抗が減少され、イオン伝導度がより向上する効果を同時に具現することができる。

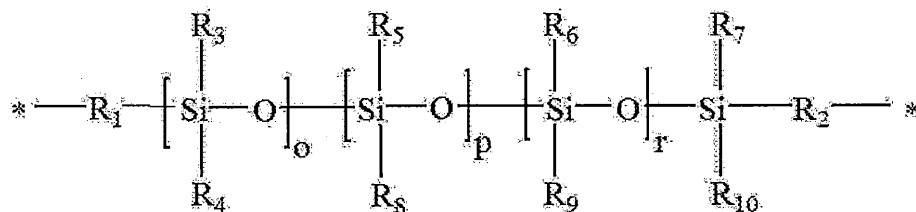
30

【0 1 0 6】

前記単位 E は、下記式 (3) で表され得る。

【0 1 0 7】

【化 1 8】



(3)

40

【0 1 0 8】

前記式で、

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、
 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、
 R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

50

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

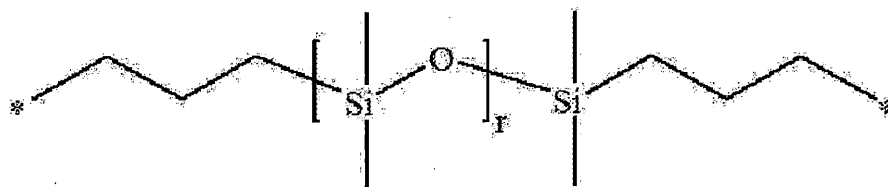
【0109】

具体的に、前記単位 E は、その代表的な例として下記式 (3a) から (3g) からなる群より選択された化合物を挙げることができる。

【0110】

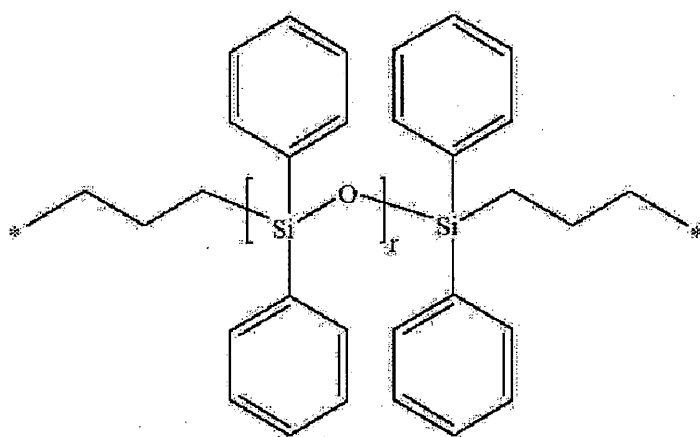
【化19】

10



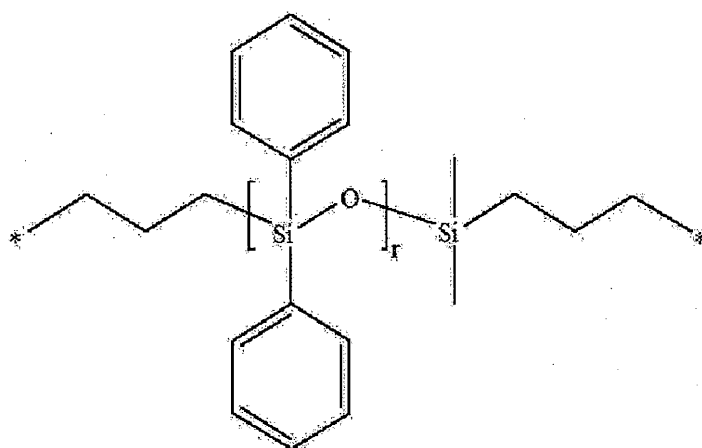
(3a)

20



(3b)

30

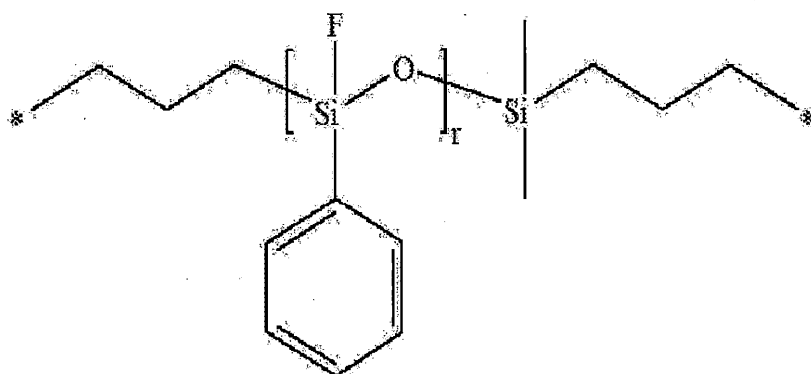


(3c)

40

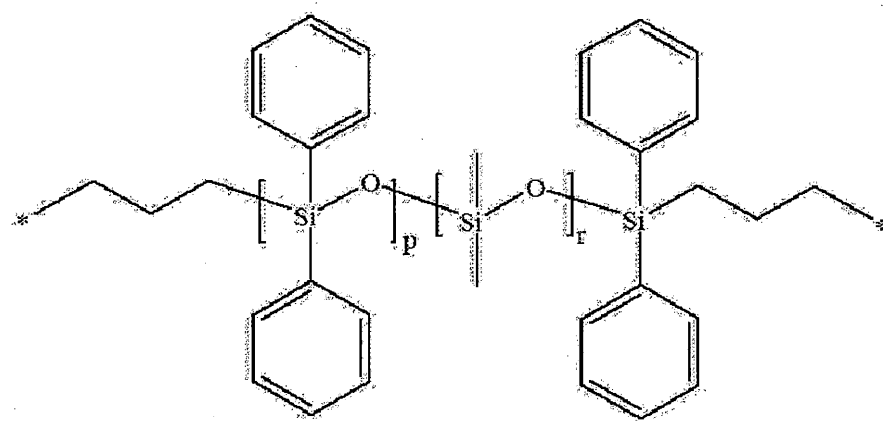
【0111】

【化 2 0】



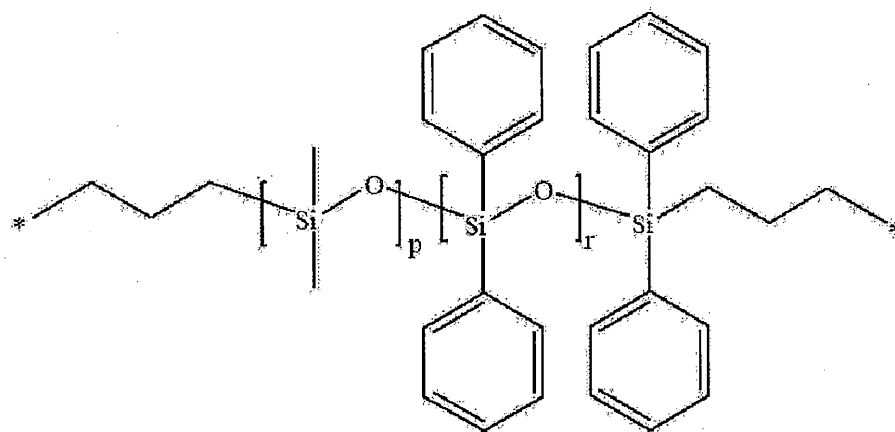
10

(3 d)



20

(3 e)



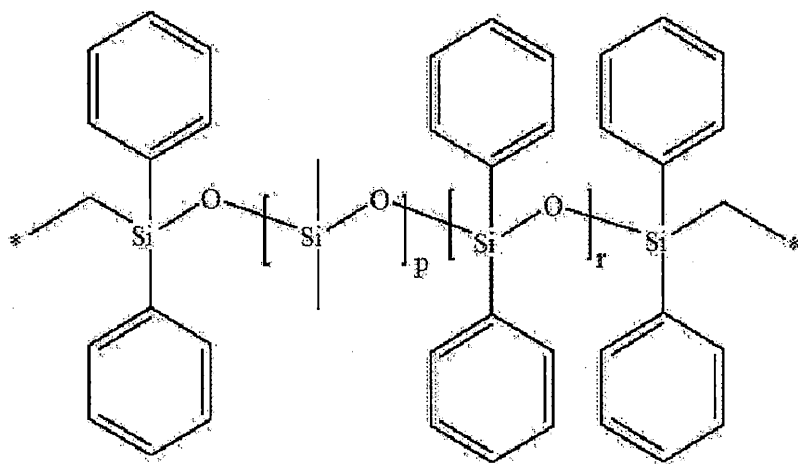
30

(3 f)

【 0 1 1 2】

40

【化 2 1】



(3 g)

10

【0113】

前記式で、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

20

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

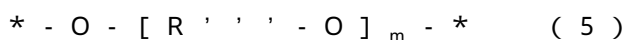
【0114】

また、本発明のゲルポリマー電解質を形成するにおいて、前記オリゴマーの 1 モルのうち単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、その他の前記単位 C : 単位 E のモル比は約 1 . 005 : 1 から 2 : 1 であり得る。例えば、前記 k 値が 200 の場合、前記単位 C : 単位 E のモル比は 201 : 200、すなわち 1 . 005 : 1 であり得る。

【0115】

また、本発明のゲルポリマー電解質を具現するにおいて、前記オリゴマーは選択的に下記式 (4) で表される単位 B、及び下記式 (5) で表される単位 D からなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含むことができる。

30



前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアリレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアリレン基であり、

R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアリレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアリレン基であり、

m は、1 から 30 の整数である。

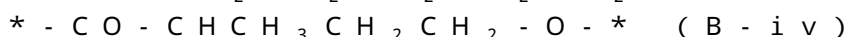
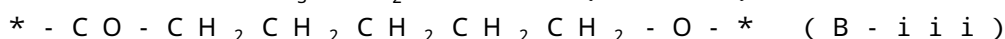
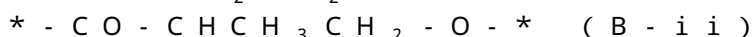
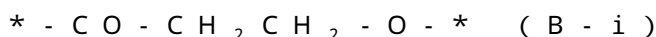
【0116】

このとき、本発明のゲルポリマー電解質は、前記オリゴマー構造内に前記 B 単位とオキシアリレンから誘導された単位 D をさらに含むことにより、高分子構造内での塩の解離及び電池内の極性が高い表面との親和力を増加させる効果を具現することができる。

40

【0117】

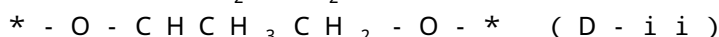
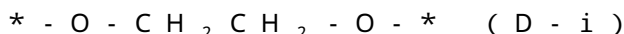
具体的に、前記単位 B は、溶媒の含浸能力及びイオン伝達能力調節機能を付与するための単位であって、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つを含むことができる。



50

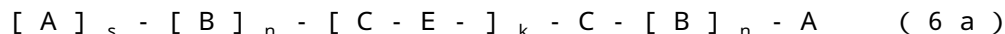
また、前記単位 D は、溶媒の含浸能力、電極親和力及びイオン伝達能力を調節するための機能を付与するための単位であって、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つを含むことができる。

【0118】



また、本発明のゲルポリマー電解質に含まれたオリゴマーは、下記式(6a)から(6c)からなる群より選択されたいずれか一つで表れ得る。

【0119】



10



前記式で、

n は、0 から 30 の整数であり、

k は、1 から 200 の整数であり、

s は、0 または 1 である。

【0120】

このようなオリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 2 モルであり、単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は 0 から 35 : 2 から 201 : 0 から 35 : 1 から 200、具体的に単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は 0 から 35 : 10 から 100 : 0 から 35 : 20 から 100 であってよく、より具体的に 0 から 5 : 10 から 100 : 0 から 30 : 20 から 100 であってよい。(このとき、単位 B 及び D が同時に 0 にならない。)

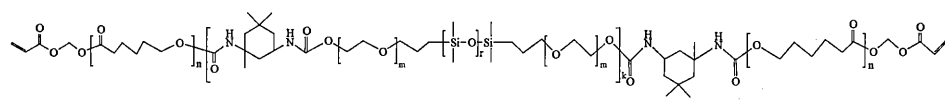
20

【0121】

また、本発明のゲルポリマー電解質において、前記オリゴマーはその代表的な例として、下記式(7a)から(7d)からなる群より選択された少なくとも一つを挙げることができる。

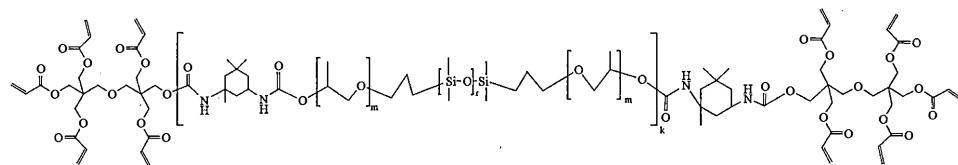
【0122】

【化22】

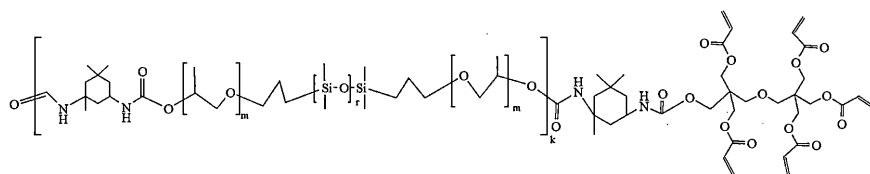


(7a)

30

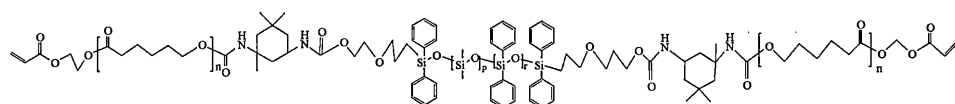


(7b)



(7c)

40



(7d)

50

【 0 1 2 3 】

前記式で、

k は、 1 から 2 0 0 の整数であり、

n は、 1 から 3 0 の整数であり、

m は、 1 から 3 0 の整数であり、

p は、 1 から 4 0 0 の整数であり、

r は、 1 から 4 0 0 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、 0 : 1 0 0 から 8 0 : 2 0 である。

【 0 1 2 4 】

前記本発明のゲルポリマー電解質を形成するための前記オリゴマーの重量平均分子量は、約 1 , 0 0 0 から 1 0 0 , 0 0 0 であり得る。前記オリゴマーの重量平均分子量が前記範囲内である場合、これを含む電池の機械的強度を効果的に改善することができる。

10

【 0 1 2 5 】

また、前記ゲルポリマー電解質は、機械的強度及び硬化効果をより向上させるために、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ピロピルアクリレート、ピロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルアクリレート、及び 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレートからなる群より選択された少なくとも一つから誘導された単位を含む第 2 オリゴマーをさらに含むことができる。

20

【 0 1 2 6 】

このとき、前記第 2 オリゴマーは、第 1 オリゴマーの全体含量を基準として 5 0 重量 % 以下、具体的に 2 0 重量 % 以下に含まれるのが好ましい。もし、前記第 2 オリゴマーの含量が 5 0 重量 % を超過する場合、オリゴマーが過量含有されて抵抗が増加するので、サイクル特性などが低下される短所が発生し得る。

【 0 1 2 7 】

前記のような本発明のゲル高分子電解質は、前記のようにオリゴマー構造内にシロキサンを含む単位 E を含むことにより、ゲルポリマー電解質の優れた機械的物性を確保することができるだけでなく、ポリオレフィン系分離膜原綴との親和力を高めることができる。それだけでなく、分離膜原綴との親和力が向上することによって、抵抗が減少され、イオン伝達特性が向上するので、イオン伝導度がより向上する効果を同時に具現することができる。

30

【 0 1 2 8 】

また、本発明のゲル高分子電解質は、構造内に単位 C のウレタン結合と、単位 B 及び D を選択的に含むことにより、追加的なイオン伝達特性を強化し、イオン伝導度がより向上する効果を具現することができ、それだけでなく、弾性及び柔軟性などを増大させて電池駆動時に発生する体積膨張によるストレスを緩和することができる。また、末端に構成されている単位 A のアクリル官能基を介して追加的な耐熱性を確保し、効果的に電解液を固定化させることができる。

40

【 0 1 2 9 】

このように、本発明のゲルポリマー電解質は、イオン伝導度が向上し、ゲルポリマー電解質の厚さを減縮する必要がないので、十分な機械的強度を確保することができ、またこれを含む二次電池の寿命特性を向上させることができる。

【 0 1 3 0 】

特に、本発明のゲル高分子電解質は、前記アクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E と、単位 B 及び単位 D の比率を適宜調節したオリゴマーを含むゲルポリマー電解質を提供することにより、非水系負極システムだけでなく、水系負極システムのような如何なる状況でも抵抗を低めてイオン伝導

50

度を向上させることができる効果を実現することができる。

【0131】

一方、本発明のゲルポリマー電解質で前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワークの全体重量に対して10から25重量%範囲の無機物粒子をさらに含むことができる。

【0132】

前記無機物粒子は、ポリマーネットワークに含浸され、無機物粒子間の空いた空間により形成された気孔などを介して、高粘度溶媒がよく染み込むようにすることができる。すなわち、無機物粒子を含むことにより、極性物質間の親和力と毛細管現象によって高粘度溶媒に対する湿潤性をより向上する効果を得ることができる。

10

【0133】

このような無機物粒子としては、誘電率が高く、リチウム二次電池の作動電圧範囲（例えば、 Li / Li^+ を基準として0から5V）で酸化及び/又は還元反応が起こらない無機物粒子を用いることができる。

【0134】

具体的に、前記無機物粒子は、その代表的な例として、誘電率定数が5以上である BaTiO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （PZT）、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ （PLZT、ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 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 、 TiO_2 、 SiC 及びこれらの混合体からなる群より選択された単一物または2種以上の混合物を挙げることができる。

20

【0135】

また、前記無機物粒子の他にも、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（ $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ ）、リチウムアルミニウムチタンホスフェート（ $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ ）、 $14\text{Li}_2\text{O} - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 38\text{TiO}_2 - 39\text{P}_2\text{O}_5$ などのような（ LiAlTiP ） $_x\text{O}_y$ 系列glass（ $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ ）、リチウムランタンチタネート（ $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ ）、 $\text{Li}_{3-2.5}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ などのようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート（ $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ ）、 Li_3N などのようなリチウムナイトライド（ Li_xN_y 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ ）、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ などのような SiS_2 系列glass（ $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ ）、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ などのような P_2S_5 系列glass（ $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ ）またはこれらの混合物などをさらに含むことができる。

30

【0136】

前記無機物粒子等の平均粒径は、ゲルポリマー電解質内に均一な厚さで適切な孔隙率を有するように形成するため、約0.001から10 μm 範囲であるのが好ましい。もし、平均粒径が0.001 μm 未満の場合、分散性が低下され得、平均粒径が10 μm を超過する場合、多孔性コーティング層の厚さが増加することができるだけでなく、無機物粒子が凝集する現象が発生するので、ゲルポリマー電解質の外に露出されながら、機械的強度が低下され得る。

40

【0137】

前述したような、本発明のゲルポリマー電解質は、25℃温度でインピーダンス測定分析システムで測定する場合、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 超過、具体的に $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の Li^+ イオン伝導度を有することができる。

【0138】

このとき、前記イオン伝導度は、13mm厚さのゲル高分子電解質フィルムを構成し、

50

SUS / GPE / SUSセル形態でImpedance測定法を用いて測定された。測定装置は、BioLogic社のVMP3モデルで、測定条件は10,000 - 0.1 Hz、10 mVのamplitude条件にて常温で進められた。

【0139】

また、前記ゲルポリマー電解質は、25 温度でNMR測定法を基準として0.3以上の Li^+ イオン移動係数を有することができる。このとき、前記 Li^+ イオン移動係数は、 Li^+ イオン拡散度 / (Li^+ イオン拡散度 + 陰イオン拡散度) で定義することができ、このとき、前記 Li^+ イオン拡散度及び陰イオン拡散度は、次のような装置と方法を介して測定することができる。

【0140】

例えば、Varian 500 MHz NMR / dual probeを用いており、 Li^+ イオン拡散度 (cation diffusion constant) は ^7Li diffusion NMRで測定し、陰イオン拡散度 (anion diffusion constant) は ^{19}F diffusion NMRで測定した。このとき、用いられた溶媒 (solvent) はacetone- d_6 であり、試料自体内での拡散 (diffusion) 値を測定するために、inner tube (acetone- d_6) を用いて試料とdeuterium solventが混ざらないようにした。また、この測定実験でpulse sequenceはstimulated echo with gradient pulseを用いた。Gradient amplitudeは最高gradient powerであるときのpeak intensityが最低gradient powerであるときのpeak intensityに比べて約2 ~ 5 %程度の水準になるように調節し、この区間をsolution NMRと同一に16段階に分けて各試料に対して16回の異なるamplitudeを適用した。

【0141】

また、前記ゲルポリマー電解質は、25 温度でゲル含量が約1重量%以上、具体的に約20重量%以上であり得る。

【0142】

また、前記ゲルポリマー電解質は、25 温度で反応性オリゴマーの全体投入量に比べて未反応オリゴマーの含量が20%以下であるのが好ましい。

【0143】

このとき、前記未反応オリゴマーの含量は、ゲルポリマー電解質を具現した後、ゲルポリマー電解質を溶媒 (アセトン) 抽出し、引き続き抽出された溶媒をNMR測定を介して確認することができる。

【0144】

一方、本発明のゲルポリマー電解質において、前記電解液は、通常のリチウム塩含有非水溶媒からなるものであって、このとき前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiC_4BO_8 、 LiTFSI 、 LiFSI 、及び LiClO_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができ、これに限定されるものではない。

【0145】

前記リチウム塩は、前記重合開始剤とオリゴマーの全体含量に対して10から50重量%を含むことができる。

【0146】

また、本発明の電解液溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に通常用いられる非水溶媒を用いることができ、例えば、エーテル、エステル (Acetate類、Propionate類)、アミド、線形カーボネートまたは環形カーボネート、ニトリル (アセトニトリル、SNなど) などを、それぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0147】

その中で代表的に、環形カーボネート、線形カーボネートまたはこれらの混合物であるカーボネート化合物を含むことができる。

【0148】

前記環形カーボネート化合物の具体的な例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（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、ビニレンカーボネート、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物がある。また、前記線形カーボネート化合物の具体的な例としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルピロピルカーボネート（MPC）及びエチルピロピルカーボネート（EPC）からなる群より選択されたいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物などが代表的に用いられ得るが、これに限定されるものではない。

10

【0149】

特に、前記カーボネート系電解液溶媒のうち環形カーボネートであるプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒として誘電率が高く、電解液内のリチウム塩をよく解離させるので、好ましく用いられ得、このような環形カーボネートにエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはジメチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適当な比率で混合して用いれば、高い電気伝導率を有する電解液を作製することができるので、さらに好ましく用いられ得る。

20

【0150】

また、前記電解液溶媒のうちエステルとしては、メチルアセテート、エチルアセテート、ピロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン、 γ - カプロラクトン、 α - バレロラクトン及び ϵ - カプロラクトンからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0151】

また、前記電解液溶媒は、電解液として用いる通常の添加剤を追加して性能を改善することができる。例えば、VC、VEC、Propanesultone、SN、'AdN、ESa、PRS、FEC、 LiPO_2F_2 、 LiODFB 、 LiBOB 、 TMSPa 、 TMSPi 、 TFEPa 、 TFEPi など一般的な添加剤を制限なくさらに含むことができる。

30

【0152】

従来、一般の電解液は、正極で溶出された金属イオンが負極で析出される反面、本発明のゲルポリマー電解質は、オリゴマーにより形成されたポリマーネットワークを含むことにより、正極で溶出された金属イオンと結合して負極で金属が析出されることを軽減させることができる。したがって、リチウム二次電池の充放電効率を向上させることができ、良好なサイクル特性を示すことができる。それだけでなく、正極と負極の表面に高分子で構成される保護層を形成するか、高分子構造を用いて陰イオン安定化を介した副反応抑制及び電極間の密着力を増大させ、高温での電池内部のgas発生を抑制することができる。また、ゲルポリマー高分子を介した分離膜強化と、これによる貫通安全性向上、難燃性及び揮発性減少を介した過充電などの安定性の改善が可能である。

40

【0153】

また、本発明では、少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位A；ウレタンを含む単位C；及びシロキサンを含む単位Eを含むゲルポリマー電解質を提供することができる。

【0154】

また、本発明では、

50

シロキサンを含む単位 E を含むオリゴマーを含み、

25 温度で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の Li^+ イオン伝導度と、

0.3 以上の Li^+ イオン移動係数、及び

反応性オリゴマーの全体投入量に比べて未反応オリゴマーの含量が 20% 以下であるゲルポリマー電解質を提供することができる。

【0155】

また、本発明の他の一実施形態は、

リチウム塩、

電解液溶媒、

重合開始剤、及び

少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含むオリゴマーを含む本発明のゲルポリマー電解質用組成物を提供することができる。

【0156】

このとき、前記オリゴマーは、ゲルポリマー電解質用組成物の全体重量に対して 0.5 重量% から 20 重量%、より好ましくは 0.5 重量% から 10 重量% で含まれ得る。もし、0.5 重量% 未満であれば、ゲル化され難いので、ゲルポリマー電解質の特性が発現され難いことがあり、20 重量% を超過すれば、オリゴマーの過量含有によって抵抗が増加して電池性能が低下され得る。

【0157】

このとき、本発明では、従来に知られている重合方法を用いて前記ゲルポリマー電解質用組成物から本発明のゲルポリマー電解質を製造することができる。

【0158】

このような反応のために用いられる重合開始剤は、当業界に知られた通常の重合開始剤が用いられ得る。

【0159】

前記重合開始剤の非制限的な例としては、ベンゾイルペルオキシド (benzoyl peroxide)、アセチルペルオキシド (acetyl peroxide)、ジラウリルペルオキシド (dilauryl peroxide)、ジ-tert-ブチルペルオキシド (di-tert-butyl peroxide)、t-ブチルペルオキシ-2-エチル-ヘキサノエート (t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate)、クミルヒドロペルオキシド (cumyl hydroperoxide) 及びヒドロゲンペルオキシド (hydrogen peroxide) 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)、2,2'-アゾビス (メチルブチロニトリル)、AIBN (2,2'-Azobisisobutyronitrile) 及び AMVN (2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile) などのアゾ化合物類などがあるが、これに限定しない。

【0160】

前記重合開始剤は、電池内での熱、非制限的な例として 30 から 100 の熱により分解されるか、常温 (5 から 30) で分解されてラジカルを形成し、自由ラジカル重合により重合性オリゴマーがアクリレート系化合物と反応してゲルポリマー電解質を形成することができる。

【0161】

また、前記重合開始剤は、オリゴマーの全体含量に対して 0.01 重量% から 2 重量% の量で用いられ得る。重合開始剤が 2 重量% を超過すれば、ゲルポリマー電解質用組成物の電池内への注液中、ゲル化があまりにも速やかに起こるか、未反応開始剤が残って電池性能に悪影響を及ぼす短所があり、逆に重合開始剤が 0.01 重量部未満であれば、ゲル化がよくなされない問題がある。

【0162】

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態によるゲルポリマー電解質用組成物は、前記記載された成分等の他に、ゲル反応の効率性増大と抵抗減少効果を付与するために、当業界に知られたこのような物性を具現できるその他の添加剤などを選択的にさらに含むことができる。

【0163】

ゲル高分子電解質には、電解液として用いる通常の添加剤を追加して性能を改善することができる。例えば、VC、VEC、Propane sultone、SN、'AdN、ESa、PRS、FEC、LiPO₂F₂、LiODFB、LiBOB、TMSPa、TMSPi、TFEPa、TFEPIなど一般的な添加剤が全て適用可能である。

【0164】

本発明のまた他の一実施形態では、
リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極、及び前記正極と負極との間に配置されるポリマー電解質を含み、
前記ポリマー電解質として本発明の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。

10

【0165】

前記ゲルポリマー電解質は、当業界に知られた通常の方法によってゲルポリマー電解質用組成物を重合させて形成されたものである。例えば、ゲルポリマー電解質は、二次電池の内部で前記ゲルポリマー電解質用組成物を *in-situ* 重合して形成され得る。

【0166】

より好ましい一実施形態を挙げると、(a) 正極、負極、及び前記正極と負極と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係るゲルポリマー電解質用組成物を注入した後、重合させてゲルポリマー電解質を形成する段階を含むことができる。

20

【0167】

リチウム二次電池内の *in-situ* 重合反応は、E-BEAM、ガンマ線、常温/高温エージング工程を介して可能であり、本発明の一実施形態によれば、熱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12時間程度所要され、熱重合温度は30から100 になり得る。

【0168】

より具体的にリチウム二次電池内の *in-situ* 重合反応は、リチウム塩が含まれている電解液に開始剤と前記オリゴマーを所定量添加して混合した後、電池セルに注液する。そのような電池セルの注液口を密封した後、40から80 で1から20時間の間加熱して重合を行うと、リチウム塩含有電解液がゲル化を経るようになり、ゲルの形態で含まれたゲルポリマー電解質が製造される。

30

【0169】

本発明の一実施形態による前記リチウム二次電池は、充電電圧が3.0Vから5.0V範囲で、一般電圧及び高電圧領域のいずれにおいてもリチウム二次電池の容量特性が優れる。

【0170】

一方、本発明の一実施形態によれば、前記リチウム二次電池を構成する電極は、当分野に知られている通常の方法で製造することができる。例えば、電極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布(コーティング)し圧縮した後、乾燥して電極を製造することができる。

40

【0171】

本発明の一実施形態によれば、前記正極を構成する正極活物質は、一般電圧または高電圧に適用することができ、リチウムを可逆的にインタカレーション/デインタカレーションすることができる化合物が用いられ得る。

【0172】

具体的に、前記正極活物質は、例えばLiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、L

50

LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、及び $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0 < a$ 、 b 、 $c = 1$ 、 $a + b + c = 1$) からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができ、これらに限定されるものではない。また、このような酸化物 (oxide) の他に硫化物 (sulfide)、セレン化物 (selenide) 及びハロゲン化物 (halide) など含まれ得る。

【0173】

また、本発明の一実施形態によれば、前記負極を構成する負極活物質としては、通常リチウムイオンが吸蔵及び放出され得る炭素材、リチウム金属、ケイ素または錫などを用いることができる。好ましくは炭素材を用いることができるが、炭素材としては、低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられ得る。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、炭素微小球体 (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches) 及び石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

【0174】

前記正極及び/または負極は、バインダーと溶媒、必要に応じて通常用いられ得る導電材と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

【0175】

前記バインダーとしては、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HEP)、ポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、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、ポリアクリル酸、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム (SBR)、フッ素ゴム、多様な共重合体などの多様な種類のバインダー高分子が用いられ得る。

【0176】

また、前記リチウム二次電池は、種類によって正極と負極との間に分離膜が存在することもできる。このような分離膜としては、通常の多孔性高分子フィルム、すなわちポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオライドまたはこれらの2層以上の多層膜が用いられ得、ポリエチレン/ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層セパレータなどのような混合多層膜が用いられ得ることは勿論である。または、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などからなる不織布を用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0177】

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の外形は特に制限がないが、缶を用いた円筒型、角型、パウチ (pouch) 型またはコイン (coin) 型などになり得る。

【0178】

一方、本発明のまた他の一実施形態では、
第1電極、第2電極、電気変色物質及び
本発明のゲルポリマー電解質を含む電気変色素子をさらに提供することもできる。

【0179】

このとき、前記第1電極及び第2電極は、基材上に透明導電層が形成された構造であり

10

20

30

40

50

、前記電気変色素子は電解質の対向する面などの上に柔軟性基板及び剛性基板を含むこともある。

【0180】

このように、変色素子の柔軟性及び耐久性及びデザインの自由度のために本発明のゲルポリマー電解質を適用する場合、素子駆動に必要なイオン伝導度確保及び耐久性確保が可能である。

【0181】

このとき、前記基材及び透明導電層は、当分野で公知されたものであれば特に限定されない。基材としては、ガラス、透明プラスチック（高分子）などを挙げることができ、透明導電層を形成するための導電性物質としてはITO(indium doped tin oxide)、ATO(antimony doped tin oxide)、FTO(fluorine doped tin oxide)、IZO(Indium doped zinc oxide)、ZnOなどを挙げることができる。基材上に導電性物質をスパッタリング、電子ビーム蒸着、化学気相蒸着、ゾル-ゲルコーティング法などの公知の方法で蒸着して透明導電層を形成することができる。

10

【0182】

また、電気変色物質の種類は特に限定されず、 WO_3 、 $Ir(OH)_x$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 NiO などの無機金属酸化物；ポリピロール、ポリアニリン、ポリアズレン、ポリピリジン、ポリインドール、ポリカルバゾール、ポリアジン、ポリチオフェンなどの伝導性高分子；ピオロゲン、アントラキノン、フェノチアジンなどの有機変色物質などを挙げることができる。

20

【0183】

前記電気変色物質を電極上に積層する方法は、表面プロファイルに沿って基底面から一定の高さで薄膜を形成できる方法であれば特に限定されず、例えばスパッタリングなどの真空蒸着方法を挙げることができる。

【0184】

前記電気変色物質のうち、例えば WO_3 は還元反応によって着色される物質であり、 NiO は酸化反応によって着色される物質である。このような無機金属酸化物を含む電気変色素子で電気変色が起こる電気化学的メカニズムは、反応式(1)のように説明される。具体的に、電気変色素子に電圧を印加すると、電解質内に含まれているプロトン(H^+)またはリチウムイオン(Li^+)が、電流の極性により電気変色物質に挿入または脱離され、このとき化合物内の電荷中性条件を満たすために電気変色物質に含まれた遷移金属の酸化数が変化することにより、電気変色物質自体の光学的特性、例えば透過度(色相)が変化ようになる。

30



(式中、Mは、プロトンまたはアルカリ金属陽イオン、例えば Li^+ である)。

【0185】

このような構成を有する電気変色素子は、当業界に知られている通常の方法により製造されてよく、例えば(a)第1電極及び第2電極を製造する段階；(b)製造された第1電極及び第2電極の間に本発明に係るゲルポリマー電解質組成物を注入した後、縫合する段階；及び(c)注入された電解質組成物を重合させてゲルポリマー電解質を形成する段階を含むことができる。

40

【実施例】

【0186】

以下、本発明を具体的に説明するために実施形態を挙げて詳しく説明する。ところが、本発明に係る実施形態はいくつか異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記で詳述する実施形態に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施形態は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0187】

ゲルポリマー電解質用組成物の製造

50

【0188】

(実施例1)

エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC) = 2：3：5(体積比)の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆を1M濃度になるように溶解して電解液を準備した。前記式(7a)のオリゴマー(分子量7,800、単位Aは2モル、単位B：単位C：単位D：単位Eのモル比は4.7：33.4：14.3：47.6)5%、及び重合開始剤としてAIBNをオリゴマーの全体含量に比べて0.5重量%、VC 0.5%を添加してゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

【0189】

10

(実施例2)

エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC) = 2：3：5(体積比)の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆を1M濃度になるように溶解して電解液を準備した。前記式(7b)のオリゴマー(分子量8,500、単位Aは2モル、単位C：単位D：単位Eのモル比は30：26：44)5%、及び重合開始剤としてAIBNをオリゴマーの全体含量に比べて0.5重量%、VC 0.5%を添加してゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

【0190】

(実施例3)

エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC) = 2：3：5(体積比)の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆を1M濃度になるように溶解して電解液を準備した。前記式(7c)のオリゴマー(分子量8,500、単位Aは1モル、単位C：単位D：単位Eのモル比は30：26：44)5%、及び重合開始剤としてAIBNをオリゴマーの全体含量に比べて0.5重量%、VC 0.5%を添加してゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

20

【0191】

(実施例4)

エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC) = 2：3：5(体積比)の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆を1M濃度になるように溶解して電解液を準備した。前記式(7d)のオリゴマー(分子量8,100、単位Aは2モル、単位B：単位C：単位D：単位Eのモル比は4.7：33.4：14.3：47.6)5%、及び重合開始剤としてAIBNをオリゴマーの全体含量に比べて0.5重量%、VC 0.5%を添加してゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

30

【0192】

(実施例5)

前記式(7a)のオリゴマーを12%含むことを除いては、前記実施例1と同じ方法でゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

【0193】

(実施例6)

エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC) = 2：3：5(体積比)の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆を1M濃度になるように溶解して電解液を準備した。オリゴマー(Aは2モル、C：Eのモル比は1：1、平均分子量10,000)5%、及び重合開始剤としてAIBNをオリゴマーの全体含量に比べて0.5重量%、VC 0.5%を添加してゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

40

【0194】

(比較例1)

エチレンカーボネート(EC)：エチルメチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC) = 2：3：5(体積比)の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆

50

を 1 M 濃度になるように溶解して電解液を準備した。

【0195】

次いで、オリゴマーとして本発明のオリゴマーを構成する単位のうちウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含まない代わりに、アクリレートを含む単量体から誘導された単位 A のみを含むジペンタエリトリールペンタアクリレート (dipentaerythritol pentaacrylate) からなるオリゴマーを用いることを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

【0196】

(比較例 2)

エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) : ジメチルカーボネート (DMC) = 2 : 3 : 5 (体積比) の組成を有する非水電解液溶媒に、LiPF₆ を 1 M 濃度になるように溶解して電解液を準備した。

10

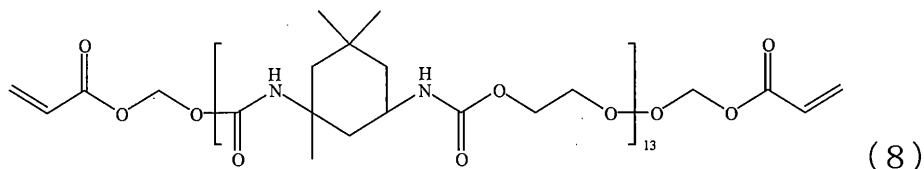
【0197】

次いで、オリゴマーとして本発明のオリゴマーを構成する単位のうちシロキサンを含む単位 E を含まない代わりに、アクリレートを含む単量体から誘導された単位 A と、ウレタンを含む単位 C からなる下記式 (8) で表されるオリゴマーを用いることを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でゲルポリマー電解質用組成物を製造した。

【0198】

【化 23】

20



【0199】

二次電池の製造

【0200】

(実施例 7)

正極活物質として (LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; NCM) 94 重量%、導電材としてカーボンブラック (carbon black) 3 重量%、バインダーとして PVdF 3 重量% を溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加して正極混合物スラリーを製造した。前記正極混合物スラリーを厚さが 20 μm 程度の正極集電体であるアルミニウム (Al) 薄膜に塗布し、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。

30

【0201】

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% 及び 1 重量% とし、溶媒である NMP に添加して負極混合物スラリーを製造した。前記負極混合物スラリーを厚さが 10 μm の負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布し、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。

40

【0202】

前記正極、負極及びポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン (PP/PE/PP) 3 層からなる分離膜を用いて電池を組み立て、組み立てられた電池に前記実施例 1 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物を注入した後、2 日放置後に 70 °C で 5 時間加熱してゲルポリマー電解質を含む二次電池を製造した。

【0203】

(実施例 8)

実施例 1 のゲルポリマー電解質用組成物を注入する代わりに、実施例 2 のゲルポリマー電

50

解質用組成物を注入することを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でゲルポリマー電解質を含む二次電池を製造した。

【0204】

(実施例 9)

実施例 1 のゲルポリマー電解質用組成物を注入する代わりに、実施例 5 のゲルポリマー電解質用組成物を注入することを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でゲルポリマー電解質を含む二次電池を製造した。

【0205】

(実施例 10)

実施例 1 のゲルポリマー電解質用組成物を注入する代わりに、実施例 6 のゲルポリマー電解質用組成物を注入することを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でゲルポリマー電解質を含む二次電池を製造した。

10

【0206】

(比較例 3)

実施例 1 のゲルポリマー電解質用組成物を注入する代わりに、比較例 1 のゲルポリマー電解質用組成物を注入することを除いては、前記実施例 7 と同じ方法でゲルポリマー電解質を含む二次電池を製造した。

【0207】

(比較例 4)

比較例 1 のゲルポリマー電解質用組成物を注入する代わりに、比較例 2 のゲルポリマー電解質用組成物を注入することを除いては、前記比較例 3 と同じ方法でゲルポリマー電解質を含む二次電池を製造した。

20

【0208】

(実験例 1：イオン伝導度の測定)

前記実施例 1、2、5 及び 6 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物と、比較例 1 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物を用いて 13 mm 厚さのフィルム形態で製造した後、SUS/GPE/SUS セル形態で Impedance 測定法を用いて Li^+ イオン伝導度を測定した。測定装置は Bio Logic 社の VMP3 モデルで、測定条件は 10,000 - 0.1 Hz、10 mV の amplitude 条件にて常温 (25) で進められた。その結果を下記表 1 に示した。

30

【0209】

【表 1】

表 1

	イオン伝導度
実施例 1	8.4 mS/cm
実施例 2	8.1 mS/cm
実施例 5	6.5 mS/cm
実施例 6	4.8 mS/cm
比較例 1	7.0 mS/cm

40

【0210】

前記表 1 に示すように、本発明の実施例 1 及び 2 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物を用いる場合に、既存のアクリレート系オリゴマーを含む比較例 1 のゲルポリマー電解質用組成物に比べて、約 10% 以上改善されたことが確認できる。また、実施例 5 のよ

50

うにオリゴマーの含量が10%を超過する場合には、実施例6のゲルポリマー電解質用組成物に比べては約25%以上イオン伝導度が増加したことが分かる。

【0211】

但し、実施例6の場合、実施例1に比べてイオン伝導度が低くなることが分かった。

【0212】

このような結果から、本発明のようにオリゴマーを形成する単位などのモル比を適宜調節して含む場合、イオン伝導度が従来のゲルポリマー電解質に比べて向上する効果を具現することができることが確認できる。

【0213】

(実験例2)

前記実施例1、2、5、及び6と比較例1で製造されたゲルポリマー電解質用組成物を、NMR測定用inner tubeを投入し、inner tubeの外側でGPEをpolymerizationさせた後、inner tube内側にacetone-d₆を入れた後、Li⁺イオン移動係数を下記測定方法を用いて測定した。その結果値を下記表2に示した。

10

【0214】

[測定方法]

前記Li⁺イオン移動係数 = Li⁺イオン拡散度 / (Li⁺イオン拡散度 + 陰イオン拡散度)

NMR装置: Varian 500MHz NMR / dual probe

20

Li⁺イオン拡散度: ⁷Li diffusion NMRで測定

【0215】

<⁷Li diffusion NMR実験条件>

- Diffusion gradient length: 4.0 msec
- Diffusion delay: 200.0 msec
- Lowest gradient value: 100
- Highest gradient value: 30000
- Number of increments: 16

【0216】

陰イオン拡散度: ¹⁹F diffusion NMRで測定。

30

<¹⁹F diffusion NMR実験条件>

- Diffusion gradient length: 3.0 msec
- Diffusion delay: 70.0 msec
- Lowest gradient value: 1000
- Highest gradient value: 23000
- Number of increments: 16

【0217】

使用された溶媒(solvent): acetone-d₆ (このとき、試料自体内での拡散(diffusion)値を測定するために、inner tube(acetone-d₆)を用いて試料とdeuterium solventが混ざらないようにした。)

40

pulse sequence: stimulated echo with gradient pulse

Gradient amplitude: 最高gradient powerであるときのpeak intensityが、最低gradient powerであるときのpeak intensityに比べて約2~5%程度の水準になるように調節し、この区間をsolution NMRと同様に16段階に分けて各試料に対して16回の異なるamplitudeを適用した。

【0218】

【表 2】

表 2

ゲルポリマー電解質用組成物	Li ⁺ イオン移動係数
実施例 1	0.435
実施例 2	0.420
実施例 5	0.382
実施例 6	0.310
比較例 1	0.402

10

【0219】

前記表 2 に示すように、本発明の実施例 1 及び 2 で製造されたゲルポリマー電解質用組成物を用いる場合に、既存のアクリレート系オリゴマーを含む比較例 1 のゲルポリマー電解質用組成物に比べて、Li⁺イオン移動係数が約 4 % 以上改善されたことが確認できる。

20

【0220】

また、実施例 5 のようにオリゴマーの含量が 10 % を超過する場合にも、実施例 6 のゲルポリマー電解質用組成物に比べては約 15 % 以上 Li⁺イオン移動係数が増加したことが分かる。

【0221】

但し、実施例 6 の場合、実施例 1 に比べて Li⁺イオン移動係数が低くなることが分かった。

【0222】

このような結果から、本発明のようにオリゴマーを形成する単位などのモル比を適宜調節して含む場合、Li⁺イオン移動係数が従来のゲルポリマー電解質に比べて向上する効果を具現することができることが確認できる。

30

【0223】

(実験例 3)

前記実施例 7 から 10 と比較例 3 で製造された二次電池内でゲルポリマー電解質を具現した後、ゲルポリマー電解質を溶媒（アセトン）抽出した。次いで、抽出された溶媒を NMR 測定を介して未反応オリゴマーの残量を分析した。その結果を下記表 3 に示した。

【0224】

【表 3】

表 3

二次電池	未反応オリゴマー (重量%)
実施例 7	N. D
実施例 8	0. 5 %
実施例 9	N. D
実施例 1 0	2 %
比較例 3	3. 0 %

10

【0225】

前記表 3 に示すように、実施例 7 から 1 0 の二次電池の未反応オリゴマーの含量は 2 % 以下である反面、比較例 3 の二次電池の未反応オリゴマーの含量は 3 % であって、未反応オリゴマーの含量が高いことが分かる。

【0226】

20

一方、未反応オリゴマーの含量が高い場合、ゲルポリマー電解質内での副反応及び抵抗が増加され、二次電池のサイクル寿命特性を低下させることができる。

【0227】

これから実施例 7 から 1 0 の二次電池は、比較例 3 の二次電池に比べて副反応及び抵抗が減少され、電池のサイクル寿命特性が改善されるものであるとの点が分かった。

【0228】

(実験例 4 : 充放電実験)

前記実施例 7 から 1 0 で製造された二次電池セル (設計容量 7 6 0 m A h) 及び比較例 3 の二次電池に対して、1 . 0 C で電圧が 4 . 1 5 V に到達するまで定電流充電し、引き続き、前記電圧で電流が減少して 1 / 2 0 C に到達するまで定電圧充電を行った。その後、1 . 0 C で電圧が 2 . 5 V に至るまで定電流で放電した。前記充放電を 1 0 0 回繰り返した。

30

【0229】

前記結果から下記式を用いて容量維持率を計算し、その結果を下記表 4 及び図 1 に示した。

【0230】

< 式 >

1 0 0 サイクル目における容量維持率 = 1 0 0 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量

【0231】

40

【表 4】

表 4

	1 st サイクル 放電容量	100 th サイクル 放電容量	100 th サイクルにお ける容量維持率 (%)
実施例 7	754mAh	739mAh	98%
実施例 8	751mAh	728mAh	97%
実施例 9	730mAh	715mAh	98%
実施例 10	683mAh	417mAh	61%
比較例 3	720mAh	117mAh	16.2%

10

【0232】

前記表 4 に示すように、実施例 7 から 10 の二次電池、特に実施例 7 及び 8 の二次電池は、比較例 3 の二次電池に比べて充・放電時に容量維持率がより優れていることが分かる。

20

【0233】

(実験例 5)

前記実施例 1 及び比較例 2 で製造されたそれぞれのゲルポリマー電解液用組成物に対して ring 方式の測定方法 (KRUSS 社の tensiometer K11 model 装置) を用いて 25 で表面張力を測定した。その結果を下記表 5 に示した。

【0234】

【表 5】

表 5

	表面張力 (mN/m)
実施例 1	29mN/m
比較例 2	21mN/m

30

【0235】

前記表 5 に示すように、単位 B、C、D 及び E を含むオリゴマーを含む本発明のゲルポリマー電解質の場合、単にアクリレート単位とウレタン単位を含むオリゴマーを含む比較例 2 のゲルポリマー電解質に比べて表面張力が高いことが分かる。

40

【0236】

このような結果によって、本発明のオリゴマー、特に単位 E を含むオリゴマーを含むゲルポリマー電解質の場合、表面張力が高いので、分離膜との親和力が向上することができ、これによって抵抗が減少され、イオン伝導度の向上効果とサイクル寿命特性の向上が具現可能であることを予測することができる。

【0237】

(実験例 6)

前記実施例 7 と追加比較例 4 で製造されたゲルポリマー電解質を含む電池を分解し、ゲル

50

ポリマー電解液が含浸されている分離膜を分離した後、分離された分離膜を60及び120のチャンバに約30分間放置し、熱処理前後の分離膜の収縮（shrink）面積の程度を比較した。その結果（比率）を下記表6に示した。

【0238】

【表6】

表6

	分離膜の面積（ cm^2 ）		
	25℃	60℃	120℃
実施例7	20.52	19.76	19.38
比較例4	20.52	14.82	11.55

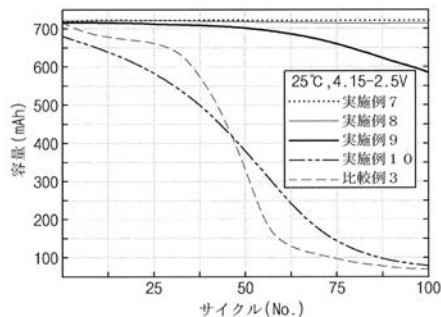
10

【0239】

前記表6に示すように、本発明のゲルポリマー電解質が含浸された分離膜の場合、比較例4のゲルポリマー電解質が含浸された分離膜に比べて高温での分離膜の収縮程度が低いことが分かる。このような結果から、本発明のゲルポリマー電解質の場合、高温での耐久性が向上し、これによって二次電池の寿命特性がより向上できることを予測することができる。

20

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成29年4月4日(2017.4.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーネットワーク；及び

前記ポリマーネットワーク上に含浸されている電解液を含み、

前記ポリマーネットワークは、少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含む、下記式 (1) で表される第 1 オリゴマーが、3 次元構造で結合されて形成されていることを特徴とするゲルポリマー電解質：



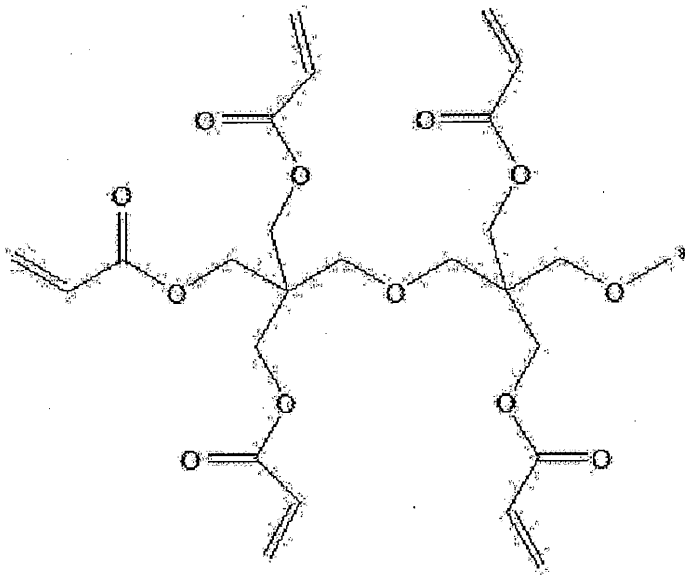
前記式で、

k は、1 から 200 の整数である。

【請求項 2】

前記単位 A は、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシエチル（メタ）アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式 (i) で表される単位：

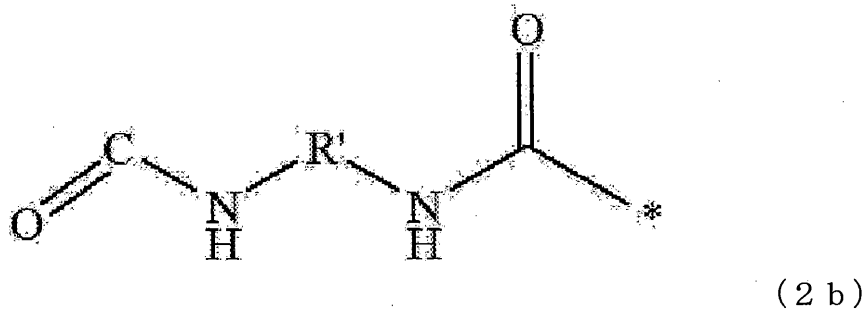
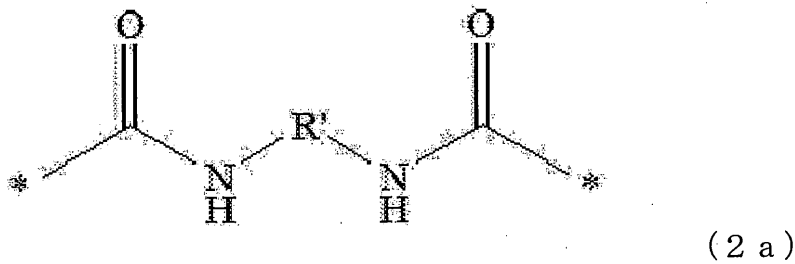
【化 1】



(i)

前記単位 C は、下記式 (2 a) または式 (2 b) で表される単位：

【化 2】

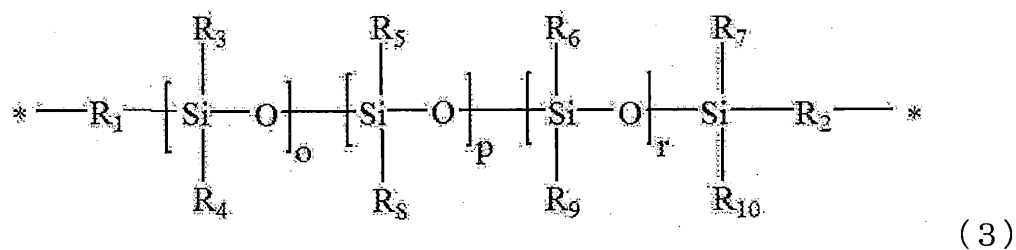


前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビスシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つであり、

前記単位 E は、下記式 (3) で表される単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質：

【化 3】



前記式で、

R₁ 及び R₂ は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、

R₃ 及び R₄ は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R₅ から R₁₀ は、それぞれ独立的に水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 または 1 から 400 の整数であり、

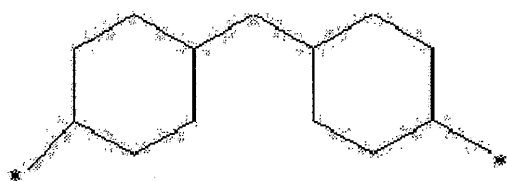
r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

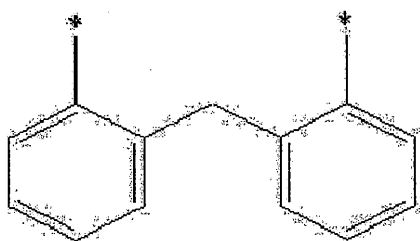
【請求項 3】

前記 R' は、下記グループからなる群より選択された一つの化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のゲルポリマー電解質。

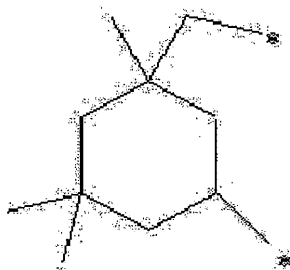
【化 4】



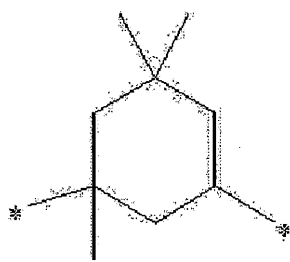
(R-i)



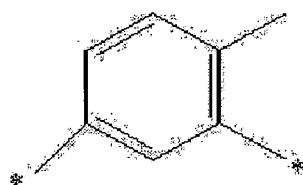
(R-ii)



(R-iii)

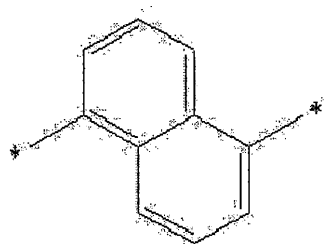


(R-iv)

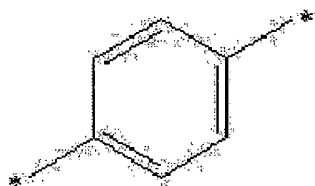


(R-v)

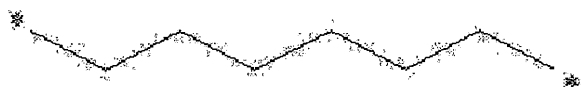
【化 5】



(R-v i)



(R-v i i)

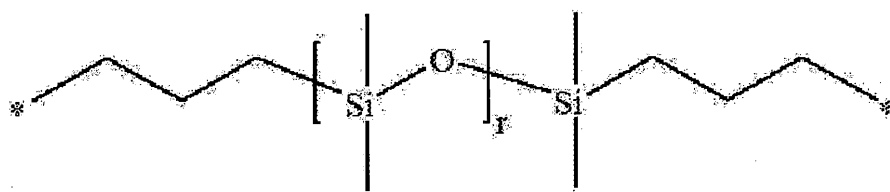


(R-v i i i)

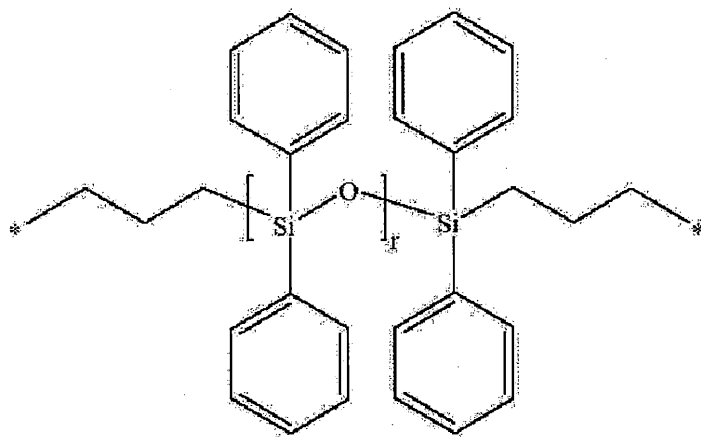
【請求項 4】

前記単位 E は、下記式 (3 a) から (3 g) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする請求項 2 に記載のゲルポリマー電解質：

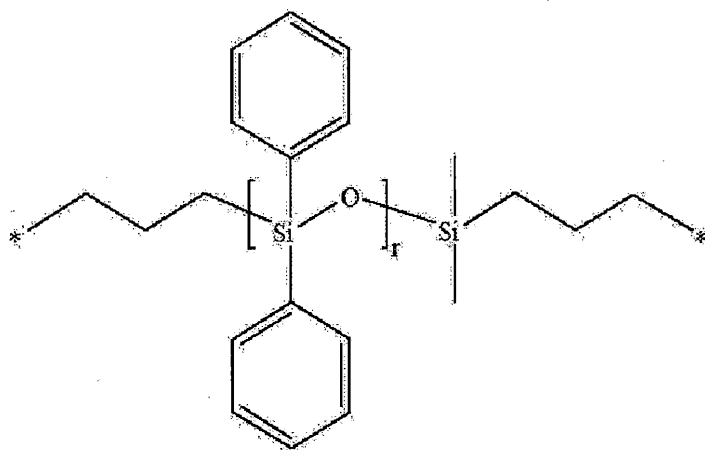
【化 6】



(3 a)

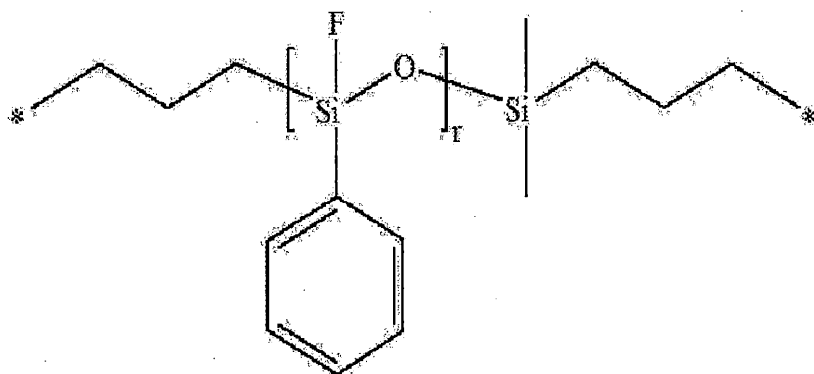


(3 b)

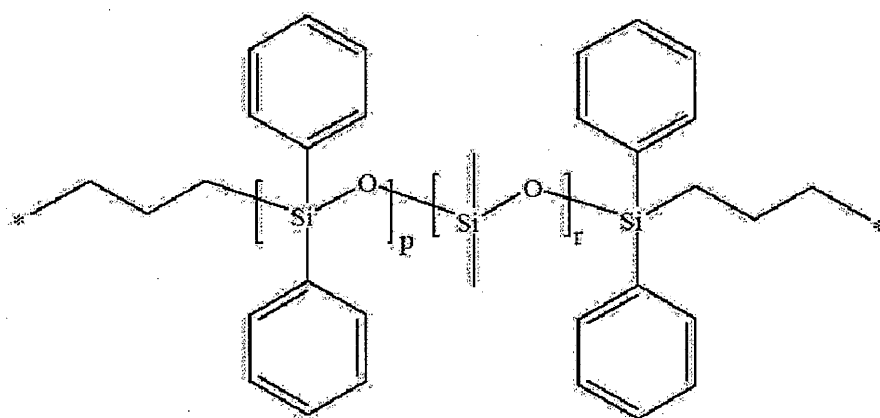


(3 c)

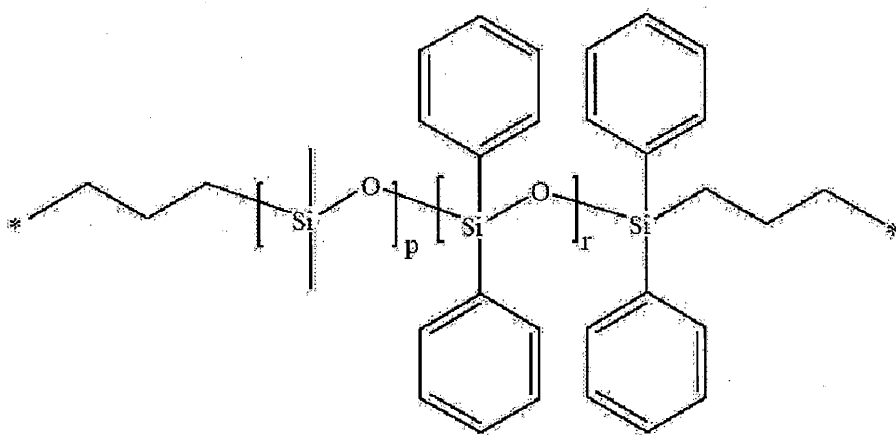
【化 7】



(3 d)

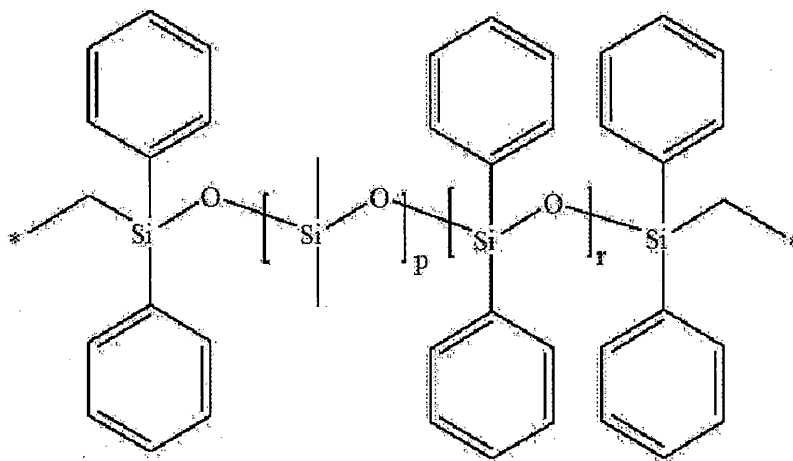


(3 e)



(3 f)

【化 8】



(3 g)

前記式で、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

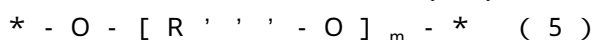
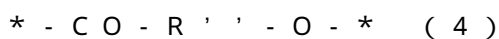
【請求項 5】

前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

前記単位 C : 単位 E のモル比は、1.005 : 1 から 2 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 6】

前記第 1 オリゴマーは、選択的に下記式 (4) で表される単位 B、及び下記式 (5) で表される単位 D からなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質：



前記式で、

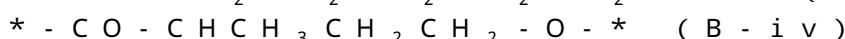
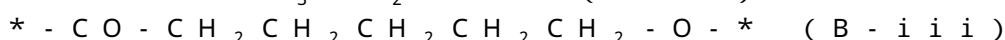
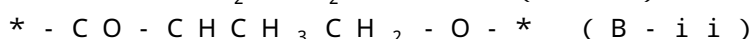
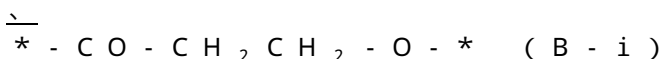
R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

R' は、炭素数 1 から 10 の置換または非置換された線形のアルキレン基、または炭素数 1 から 10 の置換または非置換された非線形のアルキレン基であり、

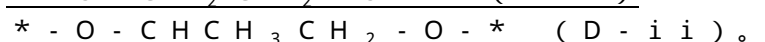
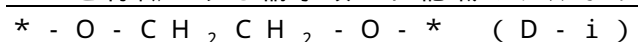
m は、1 から 30 の整数である。

【請求項 7】

前記単位 B は、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つの化合物であり



前記単位 D は、下記グループからなる群より選択された少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のゲルポリマー電解質：



【請求項 8】

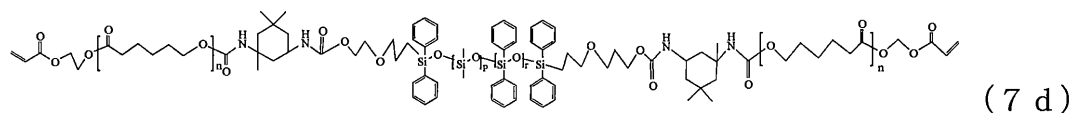
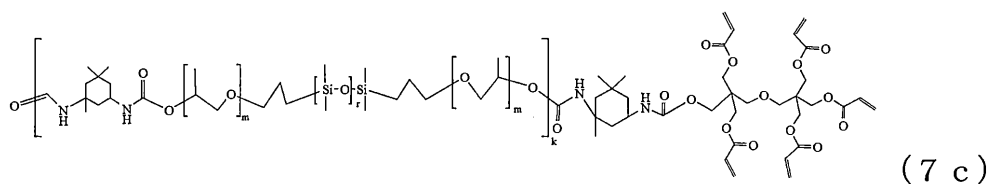
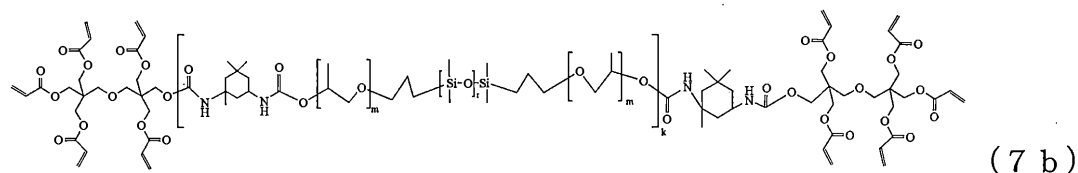
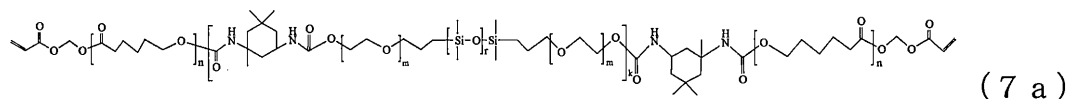
前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、前記単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

前記単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は、0 から 35 : 2 から 201 : 0 から 35 : 1 から 200 (このとき、単位 B 及び D は同時に 0 ではない) であることを特徴とする請求項 6 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 9】

前記第 1 オリゴマーは、下記式 (7a) から (7d) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のゲルポリマー電解質。

【化 9】



前記式で、

k は、1 から 200 の整数であり、

n は、1 から 30 の整数であり、

m は、1 から 30 の整数であり、

p は、1 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 p : r のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【請求項 10】

前記ゲルポリマー電解質は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ピロピルアクリレート、ピロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルアクリレート、及び 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレートからなる群より選択された少なくとも一つから誘導された単位を含む第 2 オリゴマーをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 11】

前記第 2 オリゴマーは、第 1 オリゴマーの全体含量を基準として 50 重量 % 以下に含まれることを特徴とする請求項 10 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 1 2】

前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク上に無機物粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 1 3】

リチウム塩、
電解液溶媒、
重合開始剤、及び

少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A、ウレタンを含む単位 C、及びシロキサンを含む単位 E を含む 下記式 (1) で表される第 1 オリゴマーを含むゲルポリマー電解質を含むゲルポリマー電解質用組成物：



前記式で、

k は、1 から 200 の整数である。

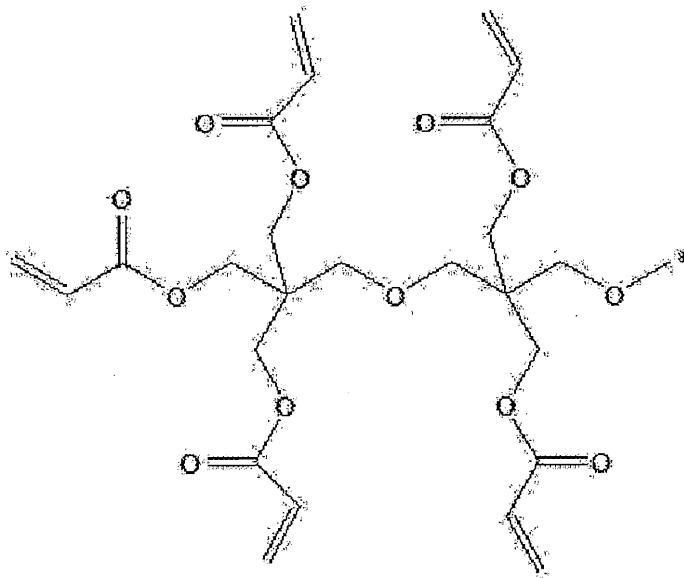
【請求項 1 4】

前記第 1 オリゴマーは、ゲルポリマー電解質用組成物の全体重量に対して 0.5 重量 % から 20 重量 % で含まれることを特徴とする請求項 1 3 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 1 5】

前記単位 A は、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートからなる群より選択された少なくとも一つの化合物から誘導された単位、または下記式 (i) で表される単位：

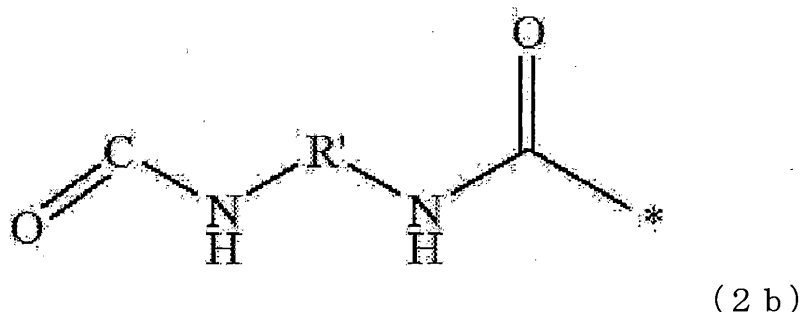
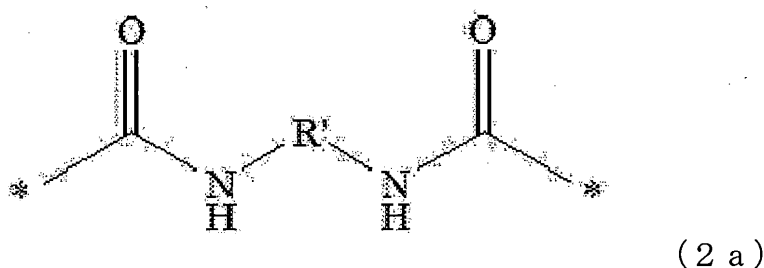
【化 1 0】



(i)

前記単位 C は、下記式 (2 a) または式 (2 b) で表される単位：

【化 1 1】

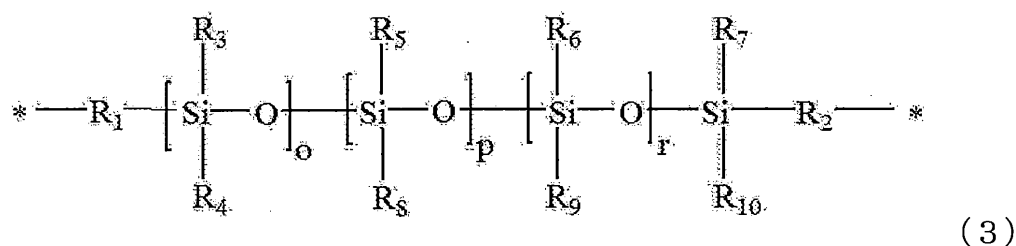


前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビスシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つであり、

前記単位 E は、下記式 (3) で表される単位であることを特徴とする請求項 13 に記載のゲルポリマー電解質用組成物：

【化 1 2】



前記式で、

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【請求項 16】

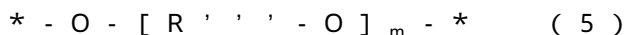
前記第 1 オリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

前記単位 C : 単位 E のモル比は、1.005 : 1 から 2 : 1 であることを特徴とする請求

項 1 3 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 1 7】

前記第 1 オリゴマーは、選択的に下記式 (4) で表される単位 B、及び下記式 (5) で表される単位 D からなる群より選択された少なくとも一つ以上の単位をさらに含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載のゲルポリマー電解質用組成物：



前記式で、

R' は、炭素数 1 から 1 0 の置換または非置換された線形のアリレン基、または炭素数 1 から 1 0 の置換または非置換された非線形のアリレン基であり、

R' は、炭素数 1 から 1 0 の置換または非置換された線形のアリレン基、または炭素数 1 から 1 0 の置換または非置換された非線形のアリレン基であり、

m は、1 から 3 0 の整数である。

【請求項 1 8】

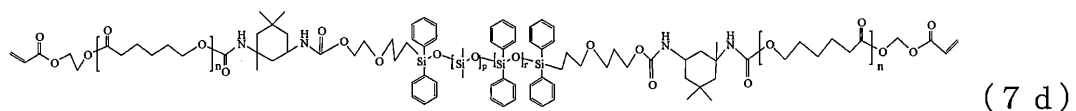
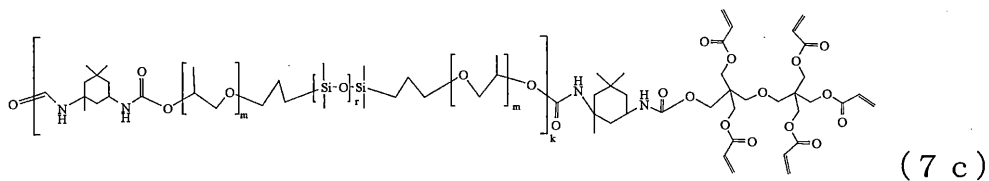
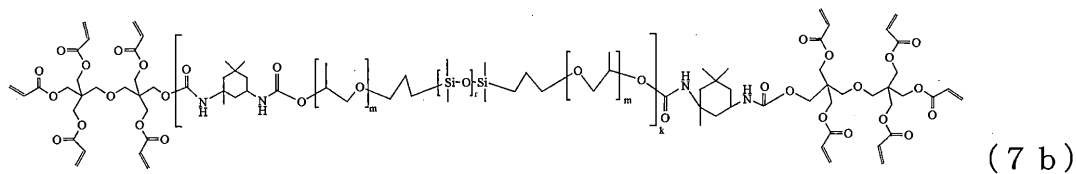
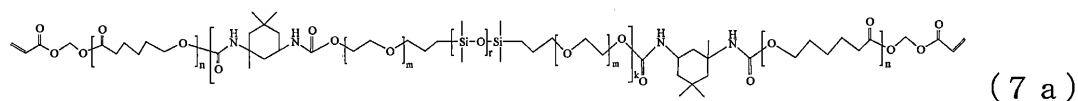
前記オリゴマー 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、

単位 B：単位 C：単位 D：単位 E のモル比は、0 から 3 5：2 から 2 0 1：0 から 3 5：1 から 2 0 0（このとき、単位 B 及び D は同時に 0 ではない）であることを特徴とする請求項 1 7 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 1 9】

前記第 1 オリゴマーは、下記式 (7 a) から (7 d) からなる群より選択された少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 1 7 に記載のゲルポリマー電解質用組成物：

【化 1 3】



前記式で、

k は、1 から 2 0 0 の整数であり、

n は、1 から 3 0 の整数であり、

m は、1 から 3 0 の整数であり、

p は、1 から 4 0 0 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【請求項 20】

前記ポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク上に無機物粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 13 に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【請求項 21】

リチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極、及び前記正極と負極との間に配置されるポリマー電解質を含み、

前記ポリマー電解質は、請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明の一実施形態は、

リチウム塩、

電解液溶媒、

重合開始剤、及び

少なくとも一つ以上の共重合性アクリレートまたはアクリル酸を含む単量体から誘導された単位 A ; ウレタンを含む単位 C ; 及びシロキサンを含む単位 E ; を含むオリゴマーを含むゲルポリマー電解質用組成物を提供する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

前記式で、

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、 $0 : 100$ から $80 : 20$ である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

前記式で、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、 1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、 $0 : 100$ から $80 : 20$ である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

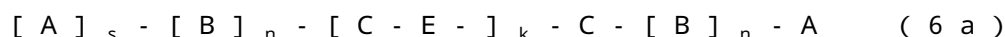
【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

(12) 前記第 1 オリゴマーは、下記式 (6a) から (6c) からなる群より選択された少なくとも一つで表される前記 (1) から (11) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。



前記式で、

n は、0 から 30 の整数であり、

k は、 1 から 200 の整数であり、

s は、 0 または 1 である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換または非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

前記式で、

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基

、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

o は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

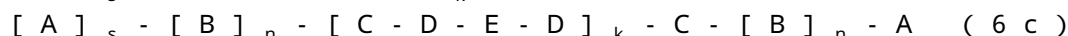
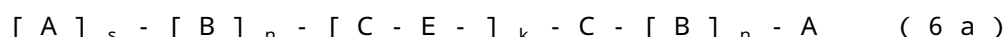
【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

(33) 前記オリゴマーは、下記式 (6a) から (6c) からなる群より選択された少なくとも一つで表される前記 (25) から (32) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。



前記式で、

n は、0 から 30 の整数であり、

k は、1 から 200 の整数であり、

s は、0 または 1 である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

(34) 前記オリゴマーの 1 モルのうち、単位 A は 1 モルまたは 2 モルであり、単位 B : 単位 C : 単位 D : 単位 E のモル比は、0 から 35 : 2 から 201 : 0 から 35 : 1 から 200 (このとき、単位 B 及び D は同時に 0 ではない) である前記 (25) から (33) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

(40) 前記リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 CF_3SO_3Li 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 LiC_4BO_8 、 $LiTFSI$ 、及び $LiFSI$ からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である前記 (25) から (39) のうちいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質用組成物。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

前記式で、

R' は、炭素数 1 から 10 の線形または非線形アルキレン基、炭素数 3 から 10 の置換ま

たは非置換されたシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビシクロアルキレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたアリーレン基、炭素数 6 から 20 の置換または非置換されたビアリーレン基、ナフタレン基及びアントラセン基からなる群より選択された少なくとも一つである。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

前記式で、

R_1 及び R_2 は、炭素数 1 から 5 の線形または非線形アルキレン基であり、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基及びフェニル基からなる群より選択された一つであり、

R_5 から R_{10} は、それぞれ独立的に、水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、フェニル基、及びフッ素からなる群より選択された一つであり、

α は、0 または 1 の整数であり、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

前記式で、

p は、0 から 400 の整数であり、

r は、1 から 400 の整数であり、

前記 $p : r$ のモル比は、0 : 100 から 80 : 20 である。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

具体的に、前記無機物粒子は、その代表的な例として、誘電率定数が 5 以上である BaTiO₃、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT、ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である)、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (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 、 TiO_2 、 SiC 及びこれらの混合体からなる群より選択された単一物または 2 種以上の混合物を挙げることができる。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

一方、本発明のゲルポリマー電解質において、前記電解液は、通常のリチウム塩含有非

水溶媒からなるものであって、このとき前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiC_4BO_8 、 LiTFSI 、及び LiFSI からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができ、これに限定されるものではない。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0172

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0172】

具体的に、前記正極活物質は、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、及び $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0 < a, b, c = 1, a + b + c = 1$) からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができ、これらに限定されるものではない。また、このような酸化物 (oxide) の他に硫化物 (sulfide)、セレン化物 (selenide) 及びハロゲン化物 (halide) なども含まれ得る。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0174

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0174】

前記正極及び/または負極は、バインダーと溶媒、必要に応じて通常用いられ得る導電材と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して 正極及び/または負極 を製造することができる。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0175】

前記バインダーとしては、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HFP)、ポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、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、ポリアクリル酸、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム (SBR)、フッ素ゴム、多様な共重合体などの多様な種類のバインダー高分子が用いられ得る。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0184

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0184】

前記電気変色物質のうち、例えば WO_3 は還元反応によって着色される物質であり、 NiO は酸化反応によって着色される物質である。このような無機金属酸化物を含む電気変

色素子で電気変色が起こる電気化学的メカニズムは、反応式(1)のように説明される。具体的に、電気変色素子に電圧を印加すると、電解質内に含まれているプロトン(H^+)またはリチウムイオン(Li^+)が、電流の極性により電気変色物質に挿入または脱離され、このとき化合物内の電荷中性条件を満たすために電気変色物質に含まれた遷移金属の酸化数が変化することにより、電気変色物質自体の光学的特性、例えば透過度(色相)が変化ようになる。

WO_3 (透明) + $x e^-$ + $x M^+ \rightarrow M_x WO_3$ (濃い青色) (反応式1)
(式中、Mは、プロトンまたはアルカリ金属陽イオン、例えば Li^+ である)。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</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; H01M 10/0525; H01M 6/18; C08G 77/00; H01M 10/0569 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 (KIP0 internal) & Keywords: gel, polymer, electrolyte, acrylate, acrylic acid, urethane, siloxane		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0066163 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 30 May 2014 See abstract; claims 1-2, 14, 27, 32; paragraph [0016].	1,3-8,17-26,28-31,36-46
A		2,9-16,27,32-35
X	KR 10-2012-0057158 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 05 June 2012 See claim 1; paragraph [0065].	24
A	KR 10-0365392 B1 (LG CHEM. LTD.) 04 March 2003 See claims 1-7.	1-46
A	KR 10-2003-0015709 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 February 2003 See claims 1-10.	1-46
A	KR 10-2001-0060179 A (TOYOBO CO., LTD.) 06 July 2001 See claims 1-5.	1-46
☐ 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 "I" 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 08 JANUARY 2016 (08.01.2016)		Date of mailing of the international search report 08 JANUARY 2016 (08.01.2016)
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/KR2015/010472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0066163 A	30/05/2014	CN 103732656 A	16/04/2014
		EP 2742088 A1	18/06/2014
		JP 2014-528979 A	30/10/2014
		US 2013-0040207 A1	14/02/2013
		US 8796406 B2	05/08/2014
		WO 2013-025414 A1	21/02/2013
KR 10-2012-0057158 A	05/06/2012	KR 10-1190143 B1	12/10/2012
KR 10-0365392 B1	04/03/2003	KR 10-1997-0067985 A	13/10/1997
KR 10-2003-0015709 A	25/02/2003	CN 1286907 C	29/11/2006
		CN 1407016 A	02/04/2003
		JP 2003-151633 A	23/05/2003
		JP 4413477 B2	10/02/2010
		KR 10-0399788 B1	29/09/2003
		US 2003-0059681 A1	27/03/2003
KR 10-2001-0060179 A	06/07/2001	US 7078131 B2	18/07/2006
		JP 2001-123073 A	08/05/2001
		TW 497284 B	01/08/2002

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/010472
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0565; H01M 10/0525; H01M 6/18; C08G 77/00; H01M 10/0569 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)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 젤, 폴리머, 전해질, 아크릴레이트, 아크릴산, 우레탄, 실록산		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2014-0066163 A (모네티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.) 2014.05.30 요약; 청구항 1-2, 14, 27, 32; 단락 [0016] 참조.	1,3-8,17-26,28-31 .36-46 2,9-16,27,32-35
X	KR 10-2012-0057158 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2012.06.05 청구항 1; 단락 [0065] 참조.	24
A	KR 10-0365392 B1 (주식회사엘지화학) 2003.03.04 청구항 1-7 참조.	1-46
A	KR 10-2003-0015709 A (삼성에스디아이 주식회사) 2003.02.25 청구항 1-10 참조.	1-46
A	KR 10-2001-0060179 A (도요 보세키 가부시카이가이샤) 2001.07.06 청구항 1-5 참조.	1-46
☐ 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 “B” 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 신구성 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 2016년 01월 08일 (08.01.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 01월 08일 (08.01.2016)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010472

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0066163 A	2014/05/30	CN 103732656 A EP 2742088 A1 JP 2014-528979 A US 2013-0040207 A1 US 8796406 B2 WO 2013-025414 A1	2014/04/16 2014/06/18 2014/10/30 2013/02/14 2014/08/05 2013/02/21
KR 10-2012-0057158 A	2012/06/05	KR 10-1190143 B1	2012/10/12
KR 10-0365392 B1	2003/03/04	KR 10-1997-0067985 A	1997/10/13
KR 10-2003-0015709 A	2003/02/25	CN 1286907 C CN 1407016 A JP 2003-151633 A JP 4413477 B2 KR 10-0399788 B1 US 2003-0059681 A1 US 7078131 B2	2006/11/29 2003/04/02 2003/05/23 2010/02/10 2003/09/29 2003/03/27 2006/07/18
KR 10-2001-0060179 A	2001/07/06	JP 2001-123073 A TW 497284 B	2001/05/08 2002/08/01

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

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, ST, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

(72)発明者 ジョン・ウ・オ
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

(72)発明者 チュル・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

(72)発明者 イ・ジン・ジュン
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

(72)発明者 ソル・ジ・パク
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

F ターム(参考) 4J127 AA04 AA07 BA041 BB031 BB041 BB101 BB111 BB221 BC021 BC151
BD491 BE211 BE21Y BE241 BE24X BE24Y BE281 BE28Y BF151 BF15X
BF181 BF18X BF471 BF47X BF47Y BF621 BF62X BF781 BF78X BG041
BG04X BG051 BG05X BG141 BG14X BG181 BG18X BG271 BG27Y BG281
BG28X CA01 DA61 FA35
5H029 AJ01 AJ12 AK03 AL01 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05
AM07 HJ01 HJ02