



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0070701
(43) 공개일자 2016년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0568 (2010.01) **C08G 75/30** (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) **H01M 10/054** (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
C08G 75/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0174817
- (22) 출원일자 2015년12월09일
심사청구일자 2015년12월09일
- (30) 우선권주장
14197209.1 2014년12월10일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
벨레노스 클린 파워 홀딩 아게
스위스, 빙 2502, 시보르스테트 6
- (72) 발명자
콘살레스 마르티네스 호세 안토니오
스위스 1007 로잔 아브뉘 세실 4
트린카도 로드리게스-펙크 모니카
스위스 8006 취리히 퇴텔슈트라쎄 14
그뤼츠마허 한스외르크 프리드리히
스위스 8157 딜스도르프 레베르크슈트라쎄 1 디
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 33 항

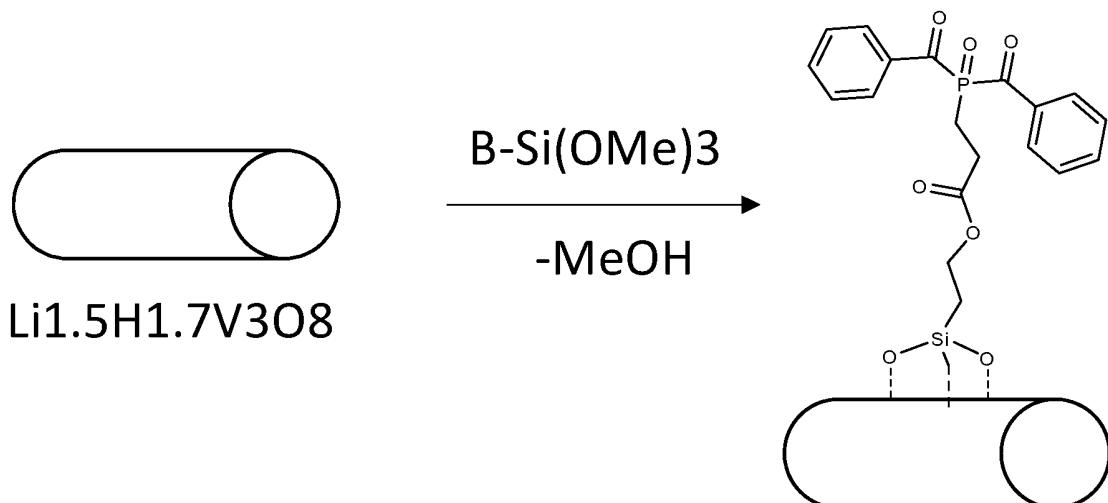
(54) 발명의 명칭 전기화학 장치를 위한 새로운 부류의 단일 이온 전도 중합체 제조용 신규 가교 링커 및 상기 중합체

(57) 요약

특정 가교 링커인 알칼리 금속 비스(스티렌슬포닐)이미드 단량체는, 비(非)플루오르화 및 비(非)PEO 기재의 단일 이온 전도 공중합체의 합성에 사용된다. 상기 공중합체는 고체 중합체 전해질 (SPE)로서 이용되기 위한 보안 및 비용 요구를 만족시킨다. 이들은 이들의 개선된 보안성 및 인화성 특징으로 인해 알칼리 금속 이온 배

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



터리에서 표준 액체 전해질에 대한 전도유망한 대안이다. 기술된 공중합체는 폴리비닐술포네이트 또는 아크릴레이트 비닐술포네이트 블록-공중합체이다. 바람직한 아크릴레이트 단량체는 메타크릴레이트이고, 바람직한 비닐술포네이트는 스티렌 술포네이트이다. 공중합체는 비닐 술포네이트와 가교-링커, 및 임의로는 아크릴레이트의 라디칼 중합에 의해, 특히 관능화 비스(아실)포스판 옥시드 (BAPO)를 광개시제로서 이용하는 라디칼 광중합에 의해 제조된다. 또한, 리튬 이온 배터리에서 고체 중합체 전해질로서의 공중합체의 용도가 기술된다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

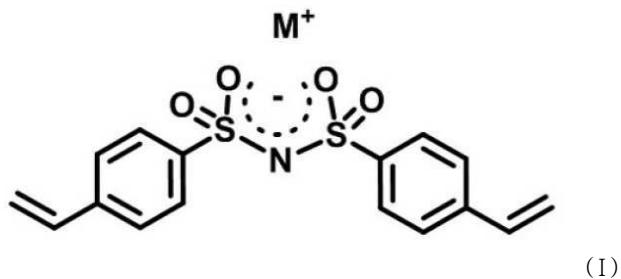
H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서**청구범위****청구항 1**

하기 식 (I) 의 비스(스티릴솔포닐이미드) 염:



[식 중, M^+ 은 Li^+ 또는 Na^+ 임].

청구항 2

M 이 리튬인 식 (I) 의 비스(스티릴솔포닐이미드) 염.

청구항 3

고체 전도성 중합체의 제조에 있어서, 가교 연결 단량체로서의 제 1 항의 비스(스티릴솔포닐이미드) 염의 용도.

청구항 4

고체 중합체 전해질의 제조에 있어서, 가교 연결 단량체로서의 제 1 항의 비스(스티릴솔포닐이미드) 염의 용도.

청구항 5

가교 연결 단량체로서의 제 1 항의 비스(스티릴솔포닐이미드) 염을 알칼리 금속 비닐 솔포네이트 단량체 및 라디칼 개시제와 공중합함으로써 제조된 고체 단일-이온 전도성 중합체로서, 상기 라디칼 개시제는 광개시제, 열개시제 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 고체 중합체 전해질인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 아크릴레이트 단량체가 이용되는 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 아크릴레이트 단량체가 메타크릴레이트 단량체인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 아크릴레이트 단량체가 메틸메타크릴레이트인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 비닐 솔포네이트 단량체가 스티렌 솔폰산 염인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 11

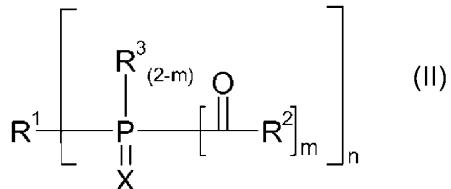
제 5 항에 있어서, 라디칼 개시제가 광개시제 또는 광개시제와 열 개시제의 조합인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 12

제 5 항에 있어서, 라디칼 개시제가 α -히드록시케톤, 벤조페논, 벤질 유도체, 티옥산톤, 아세틸포스판, 알콕시아민 및 아실포스판 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 광개시제를 포함하는 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 광개시제가 하기 식 (II) 의 아실포스판 옥시드 유형의 광개시제로 이루어지거나 또는 이를 함유하는 고체 단일-이온 전도성 중합체:



[식 중,

n 은 1 내지 6 이고,

m 은 1 또는 2 이고,

X 는 산소 또는 황이고,

R^1 는 $-C(R^4)_3$ 이고

(이때,

$n=1$ 인 경우,

모든 R^4 은 서로 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택되고:

- H,
- 방향족 기,
- 알케닐기 및

- 지방족 기 (이때, 상기 지방족 기는 비(非)분지형 또는 분지형이며, 비(非)치환 또는 하기의 기 중 하나 이상에 의해 치환될 수 있음: 방향족 기, 헤테로방향족 기, 헤테로시클릭기, 에테르 (폴리에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌 옥시드), 셀레니드, 히드록실, 티올, 케톤, 이민, 카르복실산 유도체, 술폰, 술폭시드, 술페이트, 술포늄, 술피민, 술폭시민, 술폰아미드, 아민, 암모늄 염, 니트릴, 니트로, 아미딘, 카르바메이트, 구아니디늄, 히드라존, 히드라지드, 히드라진, 실란, 실록산, 폴리실록산, 포스포늄, 포스피네이트, 포스핀 옥시드 또는 포스페이트기),

$n>1$ 인 경우,

하나 이상의 R^4 는 상술된 목록에서 선택되는 2 내지 6-가 치환기이고, 이때 상술된 알킬은 또한 사슬 내 상술된 기 중 1, 2, 또는 그 이상을 포함할 수 있고, 즉 지방족 사슬은 앞서 언급된 관능기에 의해 1 회, 2 회 또는 그 이상 개재 (또는 상호연결) 될 수 있거나, 또는 상기 기들로 1 회 또는 그 이상 치환될 수 있고, 이때 상기 기는 하나 이상의 CH_2- 기에 의해 분리됨),

R^2 는 아릴기이고,

R^3 는 R^1 에 대해 상기 명기된 바와 같은 $-C(R^4)_3$ 임].

청구항 14

제 13 항에 있어서, n 이 1, 2, 3 또는 4 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 15

제 14 항에 있어서, n 이 1 또는 2 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 16

제 13 항에 있어서, R² 이 2,4,6-트리메틸페닐 (메시틸) 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 17

제 13 항에 있어서, R² 이 2,6-디메톡시페닐인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 광개시제가 2 개의 라디칼을 발생시키는데 적합한 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 광개시제가 하기인 식 (II) 의 것인 고체 단일-이온 전도성 중합체:

n 은 1 이고,

m 은 2 이고,

X 는 0 이고,

R¹ 은 -CH₂-CH₂(Z) 이고,

Z 는 -(CH₂)_{n1}-NMe₃X'⁺ (이때, n₁ 은 1 내지 4 이고, X' 은 Cl, Br, 또는 I 임) 이거나,

Z 는 에스테르 -(CO)OR⁶ 이고, 이때,

R⁶ 은 하나 이상의 -O- 에 의해 개재되거나 (예, 폴리에틸렌기), 그의 사슬 내에 포함하거나, 또는 하나 이상의 실록시기 (예, -SiR_y⁷(OR⁸)_{3-y}; 이때, y 는 0 내지 3 임) 을 보유하거나, 또는 하나 이상의 암모늄염기 (예, -N(R⁹)⁴⁺X'⁻) 을 보유하는 알킬이고, 이때

R⁷, R⁸ 및 R⁹ 는 알킬기이고,

R² 은 메시틸기 또는 2,6-디메톡시페닐기이나,

또는

n 은 2 이고,

m 은 2 이고,

R¹ 은 -(CO)O-(CH₂-CH₂-O)_x-O(CO)- (이때, x 는 1 내지 1000 의 범위임) 이고,

R² 는 메시틸 기 또는 2,6-디메톡시페닐기임.

청구항 20

제 19 항에 있어서, n₁ 이 1 내지 3 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 21

제 19 항에 있어서, R^7 , R^8 및 R^9 은 C1 내지 C4 알킬기인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 22

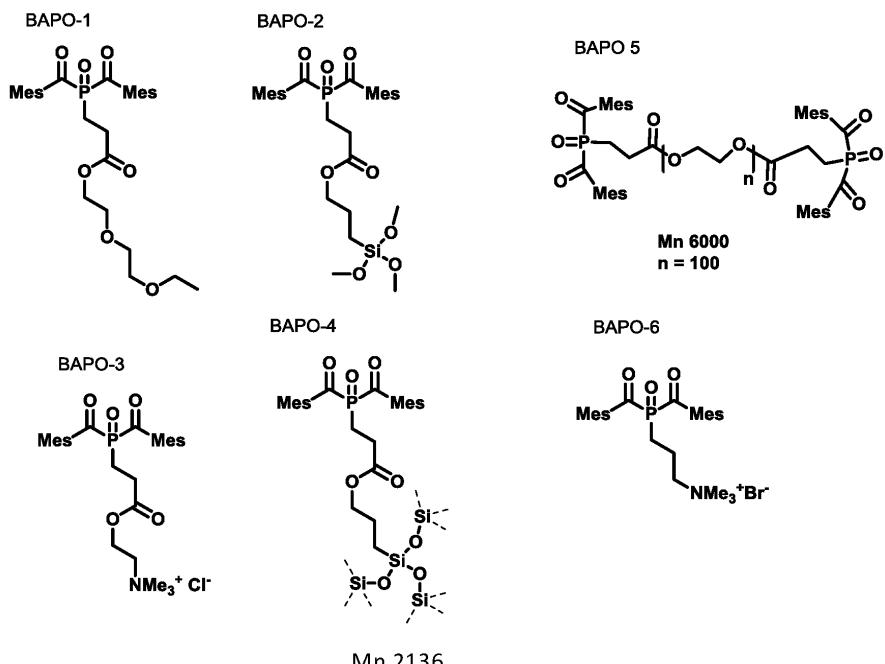
제 19 항에 있어서, R^2 이 메시틸기인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 23

제 19 항에 있어서, x 가 1 내지 100 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 24

제 13 항에 있어서, 광개시제가 하기 중 하나인 고체 단일-이온 전도성 중합체:



청구항 25

제 10 항에 있어서, 알칼리 금속 스티릴су포네이트 : 아크릴레이트의 비가 약 1 : 0 내지 약 1 : 4 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 알칼리 금속 스티릴су포네이트 : 아크릴레이트의 비가 1 : 1 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 27

제 7 항에 있어서, 가교 연결 단량체가 아크릴레이트 및 술포네이트 단량체의 양에 대해 20 몰% 이하의 비율로 존재하는 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 28

제 13 항에 있어서, R^1 이 에스테르기에 의해 치환된 알킬기이고, 이때 아크릴레이트 : 알칼리 금속 스티릴су포네이트 : 가교 연결 단량체의 비는 약 1 : 1 : 0.2 이거나, R^1 은 암모늄 염에 의해 치환된 지방족기이고, 이때 아크릴레이트 : 알칼리 금속 스티릴су포네이트 : 가교 연결 단량체의 비는 약 0 : 10 : 1 인 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 29

제 5 항에 있어서, 광개시제 및/또는 열 유도 개시제가 전체 단량체의 약 1 mol%로 존재하는 고체 단일-이온 전도성 중합체.

청구항 30

리튬 이온 또는 나트륨 이온 배터리에서 전해질로서의 제 5 항의 고체 단일-이온 전도성 중합체의 용도.

청구항 31

전해질로서 제 5 항의 고체 단일-이온 전도성 중합체를 포함하는 배터리.

청구항 32

제 5 항의 고체 단일-이온 전도성 중합체가 캐쏘드 또는 애노드 전자활성 물질 및 임의로는 그래핀 (graphene) 및/또는 전도성 탄소 또는 그레파이트 (graphite) 와 밀접하게 혼합되어 있는, 캐쏘드 또는 애노드.

청구항 33

제 31 항에 따른 배터리를 제조하는 방법으로서, 방출가능한 지지체를 활성 전극 물질 및 임의로는 전도성 충전제로 코팅하여 캐쏘드를 형성한 다음 상기 캐쏘드를 제 5 항의 고체 단일-이온 전도성 중합체의 코팅물로 코팅하는 단계를 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬 이온 배터리에 사용되기에 적합한 전도성 공중합체를 제조하는데 사용하기에 적절한 가교-링커 (cross-linker) 뿐 아니라 상기 공중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

완전 전기 또는 하이브리드 차량의 개발이 지속가능한 장기간 개발을 위해 절실히 요구되어 왔다. [1] 가까운 미래에 가장 중요한 도전은 운전 범위 (>300 km) 를 늘린 전기 차량을 제공하는, 안전하고, 값싸고 효율적인 배터리 기술을 찾는 것이다. 에너지 밀도의 상승 증가는 활성 전극 물질과 전해질 양자의 새로운 화학 반응의 발달을 요구한다. [2] 궁극의 애노드이자, 양성 공기 (O_2) 또는 황 캐쏘드를 보완하고, 이를 캐쏘드의 고 비용량 (specific capacity) 을 이용하기 위한 유일한 선택은 리튬 금속이다. [3] 그럼에도 불구하고, 액체 전해질과 접촉되는 리튬 금속의 사용은 재충전 동안 불규칙한 금속 리튬 전착물 형성과 연관된 중요한 안전 문제를 야기한다. 이는 폭발 위험에 책임이 있는 침상 (dendrite) 형성을 초래할 수 있다. 전기 차량 대중 시장의 요구조건을 충족하기 위해, Li 이온 배터리는 [4] 인화성 반응 생성물의 형성, 누수 가능성 및 내부 합선과 더불어, 열적 불안정성과 관련된 안전성 문제를 개선해야 한다. 고체 상태의 전해질은 리튬 침상 성장을 경감시키는 완전한 용액이다. [5] 리튬 염이 극성 중합체 매트릭스와 연계되어 있는 고체 중합체 전해질 (SPE) 을 사용하면, 상술한 안전성 문제 대부분을 해결할 수 있다. 더욱이, 다른 이점은, 라미네이션 (Li 금속, 전해질, 복합체, 캐쏘드), 스파킹 (stacking) 및 용접 밀폐가 중합체 전해질 이용시 보다 용이하고 비용 효과적일 수 있기 때문에, 배터리 프로세싱과 관련있다.

[0003]

과거 50 년 동안, 많은 중합체/리튬 염 시스템이 Li-이온 배터리에서 액체 전해질의 대체물로서 고려되어 왔다. 적합한 중합체성 물질을 개발하기가 곤란한 점은, 높은 이온 전도성 및 양호한 기계적 특성을 병합하는 중합체를 고안해야 하는 능력에 있다. [6] 가장 널리 연구되고 이용된 시스템은, 이온 이동을 보조하는 가요성 (flexible) 거대분자 구조와 함께 염을 해리할 수 있는 에테르 배위 부위를 포함하는, 폴리에틸렌 옥시드 (PEO) 의 비양성자성 (aprotic) 중합체 매트릭스에 용해된 플루오르화 염을 기반으로 한다. 그럼에도 불구하고, PEO 결정질 영역의 존재는 이온 이동을 방해하고, 이는 무정형상을 요구한다. [7] 고온에서, 65°C 초과에서, PEO 기반 중합체의 대부분은 점성의 액체가 되고, 그의 치수 안정성을 잃는다. [8] 나아가, PEO-플루오르화 염 시스템에 있어서, 리튬 이온의 동작은 전체 이온 전류의 단지 작은 분획 (1/5) 만을 다루며, 이는 배터리 조작 동안 침상 성장을 지지하는 강한 농도 구배의 형성을 유발하고, 이로써 전력 전달을 제한한다. [9]

이러한 이유로, Li^+ 이동이 단독으로 중합체의 이온 전달에 책임이 있는 단일 이온 중합체가 바람직하다.

[0004] 지난 해에, 상이한 유형의 중합체들의 블렌딩 또는 직접적인 공중합을, SPE 중합체의 이온 전도성 및 기계적 특성 측면에서 요구조건을 조화시키는데 폭넓게 사용한 바 있다. 공중합체 접근의 장점은, 새로운 중합체 유닛을 포함할 수 있는 빌딩 블록들의 관능화에 의해 강성/가단성 (malleability)으로서의 기계적 특성을 맞출 수 있다는 가능성이다. 상이한 관능 유닛들을 조합함으로써, 리튬 전도성 및 알칼리 금속에 대한 전기화학 안정성이 개선될 수 있다. 중합체 사슬의 이동성은 가소화제와 공중합체를 조합함으로써 강화되어 중합체의 밀집 배치 (dense packing) 및 결정화를 피할 수 있다.

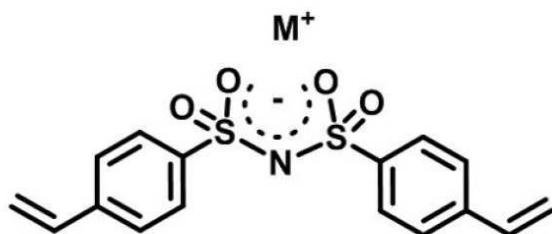
발명의 내용

[0005] 그러나, 오늘날까지, 기계적 및 전도성 요구를 충족시키는 전도성 중합체는 아직까지도 만족스럽게 제공되지 않았다. 따라서, 전도성 및/또는 기계적 특성이 개선된 단량체, 단량체 조성물 및 단일-이온 고체 공중합체 전해질을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

본 발명의 개시

[0007] 따라서, 단일-이온 고체 공중합체 전해질의 제조에 있어서 공단량체로서 적합한 가교-링커를 제공하는 것이 본 발명의 일반 목표이다.

[0008] 이제, 상기 및 더 나아가 본 기술이 진행될 수록 더욱 쉽게 자명해질 본 발명의 추가 목표를 시행하기 위해, 가교 링커를 비스(스티릴솔포닐이미드) 알칼리 금속 염, 즉 하기와 같은 식 (I)의 화합물인 점을 특징으로 하여 나타낸다:



(I)

[0010] [식 중, M^+ 은 Li^+ 또는 Na^+ 임].

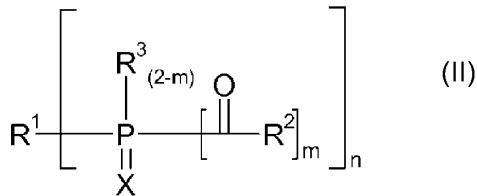
[0011] 본 발명의 바람직한 염은 리튬 염이다.

[0012] 상교 가교-링커는 특히 단일 이온 전도 중합체 (또한 (단일-이온) 전도성 (공)중합체 또는 (단일-이온) 전도체 (공)중합체로 지칭, 또는 배터리에서의 적용을 위해 이용시, (단일-이온) 전도성 (고체) 전해질 또는 단순히 고체 전해질로 지칭됨) 의 제조에 사용하기에 특히 적합하다.

[0013] 단일-이온 고체 공중합체 전해질의 제조에 있어서, 임의의 라디칼 개시제가 이용될 수 있다, 즉 열적 활성화 및 UV 활성화 라디칼 개시제 및 열적 활성화 및 UV 활성화 라디칼 개시제의 혼합물이 이용될 수 있다. 이러한 열적 활성화 및/또는 UV 활성화 개시제는 하나의 또는 바람직하게 2 개의 라디칼을 형성할 수 있다.

[0014] 적합한 광개시제는 α -히드록시케톤, 벤조페논, 벤질 유도체, 티옥산톤, 아세틸포스판 또는 특히 아실포스판 옥시드를 포함한다. 아세틸포스판 및 특히 아세틸 포스판 옥시드는 보다 높은 물질 깊이에서 고 경화 속도를 허용한다. 본 발명의 바람직한 것은 예를 들어 WO 2006/056541, WO 2011/003772 및 WO 2014/053455에 기재된 바와 같은 아세틸포스판 유형 또는 아실포스판 옥시드 유형의 광개시제이다. 이를 문현은 본원에서 그 전체가 참조로써 삽입되어 있다.

[0015] 아실포스판 옥시드 유형 광개시제의 일반 구조는 하기 식 (II) 으로 나타낸다:



[0016]

[0017] 상기 광개시제에서:

[0018] n 은 1 내지 6 이고, 바람직하게 n 은 1, 2, 3 또는 4 이고, 더욱 바람직하게 1 또는 2 이고,

[0019] m 은 1 또는 2 이고,

[0020] X 는 산소 또는 황이고,

[0021] R^1 은 $-\text{C}(\text{R}^4)_3$ 이고, 이때

[0022] $n=1$ 인 경우,

[0023] 모든 R^4 는 서로 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택되고:

[0024] - H,

[0025] - 방향족 기,

[0026] - 알케닐기 및

[0027] - 지방족 기, (이때, 상기 지방족 기는 비(非)분지형 또는 분지형이며, 비(非)치환 또는 하기의 기 중 하나 이상에 의해 치환될 수 있음: 방향족 기, 헤테로방향족 기, 헤테로시클릭기, 에테르 (폴리에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌 옥시드), 셀레니드, 히드록실, 티올, 케톤, 이민, 카르복실산 유도체, 술폰, 술폭시드, 술페이트, 술포늄, 술피민, 술폭시민, 술폰아미드, 아민, 암모늄 염, 니트릴, 니트로, 아미딘, 카르바메이트, 구아니디늄, 히드라존, 히드라지드, 히드라진, 실란, 실록산, 폴리실록산, 포스포늄, 포스피네이트, 포스핀 옥시드 또는 포스페이트기).

[0028] $n>1$ 인 경우, 특히 n 이 2 내지 6, 바람직하게 n 이 2, 3 또는 4 인 경우,

[0029] 하나 이상의 R^4 은 상기 기재된 목록에서 선택된 2 내지 6-가 치환기이고, 이때 상술된 알킬은 또한 사슬 내 상술된 기 중 1, 2, 또는 그 이상을 포함할 수 있고, 즉 지방족 사슬은 이전에 언급한 관능기에 의해 1, 2 또는 수 회 개재 (interrupt) (또는 상호연결) 될 수 있거나, 또는 상기 기들로 1 회 이상 치환될 수 있고, 상기 기는 비연속적이고, 즉 하나 이상의 CH_2 -기에 의해 분리되고,

[0030] R^2 는 아릴기, 바람직하게 2,4,6-트리메틸페닐 (메시틸) 또는 2,6-디메톡시페닐이고,

[0031] R^3 는 R^1 에 대해 상기 명시된 바와 같은 $-\text{C}(\text{R}^4)_3$ 이다.

[0032] 상기 광개시제는 동일한 부류의 광개시제와 병용될 수 있고/ 있거나 다른 부류(들)의 광개시제와 병용될 수 있다. 바람직한 개시제는 비스(아실)포스판 옥시드 (BAPO) 이다. 이러한 BAPO 는 예를 들어 α -히드록시케톤, 벤조페논, 벤질 유도체, 티옥산톤, 또는 기타 아실포스판 옥시드와 같이, BAPO 의 경화 특성을 보충할 수 있는 개시제와 함께 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 라디칼 개시제는 2 개의 라디칼을 형성하는 데 적절한 광개시제, 특히 상기 식 (II) 의 광개시제이며, 이때:

[0034] n 은 1 이고,

[0035] m 은 2 이고,

[0036] X 는 0 이고,

[0037] R^1 은 $-CH_2-CH_2(Z)$ 이고,

[0038] Z 는 $-(CH_2)_{n1}-NMe_3X'^+$ 이고, 이때 n_1 은 1 내지 4, 더욱 바람직하게 1 내지 3 이고, X' 는 Cl, Br, 또는 I, 바람직하게 Br 이거나,

[0039] Z 는 에스테르 $-(CO)OR^6$ 이고, 이때

[0040] R^6 은 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 개재되거나 (예, 폴리에틸렌기) 그의 사슬 내에 포함하거나, 또는 하나 이상의 실록시기, 예컨대 $-SiR_y^7(OR^8)_{3-y}$ (이때 y 는 0 내지 3 임) 를 보유하거나, 또는 하나 이상의 암모늄 염 기, 예컨대 $-N(R^9)^{4+}X'^-$ (이때, X' 는 상기 정의된 바와 같음) 을 보유하는 알킬이고, 이때

[0041] R^7 , R^8 및 R^9 은 알킬기, 바람직하게 C_1 내지 C_4 알킬기이고,

[0042] R^2 는 메시틸기 또는 2,6-디메톡시페닐기, 더욱 바람직하게 메시틸기이나,

[0043] 또는

[0044] n 은 2 이고,

[0045] m 은 2 이고,

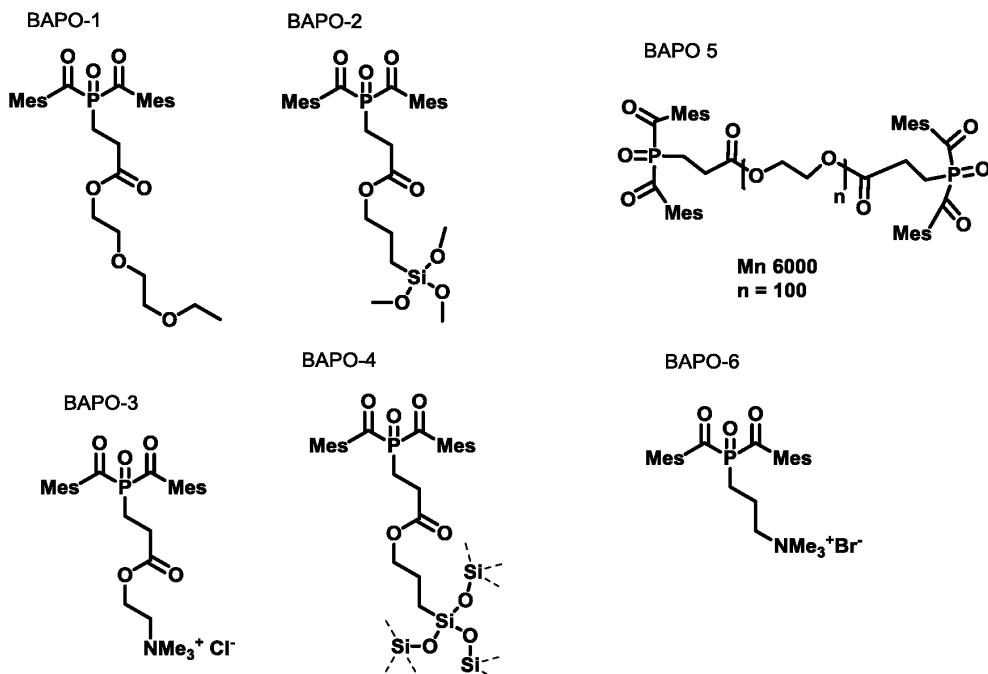
[0046] R^1 은 $-(CO)O-(CH_2-CH_2-O)_x-O(CO)-$ 이고, 이때 x 는 1 내지 1000 의 범위, 바람직하게 1 내지 100 의 범위이고, 가장 바람직한 x 는 약 100 이고,

[0047] R^2 는 메세틸기, 또는 2,6-디메톡시페닐기이고, 더욱 바람직하게는 메시틸기이다.

[0048] 이들 광개시제는 추가로 BAPO (비스(아실)포스판 옥시드) 로 칭해질 것이다.

[0049] BAPO 광개시제의 합성 (BAPO-1 및 유도체 BAPO-2, BAPO-3, BAPO-4 및 BAPO-5 및 BAPO-6) 은 특허 PCT/EP2013/070378 (WO 2014/053455), WO 2006/056541 및 WO 2011/003772 를 통해 이용가능하다.

[0050] 이미 상기에 지시된 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 본 발명의 바람직한 광개시제는 소 (small) 관능기 (BAPO-1 BAPO-3 및 BAPO-6) 또는 그라프팅된 중합체 (BAPO-4 및 BAPO-5) 인 R^1 을 포함한다. BAPO-4 는 Mn 이 약 2400 이하인 폴리실록산 거대분자로 관능화된 광개시제 (예, BAPO-2 를 중합함으로써 수득가능) 이고, 예컨대 본원에서 이용된 BAPO-4 에 대해서 Mn 은 2136 이다. BAPO-5 는 각 말단 ($n = 2$) 에 인 원자에서 결합된 폴리에틸렌옥시드 (PEO, Mn 6000) 으로 관능화된다. BAPO 의 성질은 그의 중합 활성을 통해서뿐 아니라 부착된 측쇄를 통해 최종 중합체에 영향을 미쳐, 상이한 기계적 및 전도 특징을 갖는 중합체를 도모할 수 있다. 하기의 식에서, Mes 는 각각 메시틸렌 또는 1,3,5-트리메틸벤젠이다.



[0051]

선택된 하나 이상의 라디칼 개시제에 따라, 본 발명의 가교-링커는 비닐 술포네이트 단량체, 바람직하게 스티렌 술포네이트 단량체와 함께, 단독으로, 또는 아실레이트 단량체와 함께 이용되어 (아실레이트 단량체가 첨가되는 경우, 트리블록 공중합체 (TBP)로 지칭되거나, 또는 아실레이트 부재시에는 디-블록-공중합체 (DBP)로 지칭되는 공중합체 (CP)를 형성할 수 있다. 리튬-이온 배터리에 있어서, 바람직한 알칼리 금속은 리튬이고, 나트륨 배터리에 대해서는 나트륨이다.

[0052]

상기 기재된 바와 같은 적합한 라디칼 개시제 및 가교 링커를 이용하여, 비(非)플루오르화 단일-이온 공중합체 전해질은, 아실레이트를, 바람직하게는 메타크릴레이트, 예컨대 알킬아크릴레이트, 예로 메틸메타크릴레이트를 임의로 추가 공단량체로서 이용하여 제조될 수 있다. 추가 공단량체로서, 알칼리 금속 술포네이트 비닐 단량체가, 바람직하게는 알칼리 금속이 나트륨 또는 리튬인 알칼리 금속 스티렌 술포네이트 단량체가 이용된다.

[0054]

BAPO-1 내지 BAPO-5 중 하나를 이용하여 제조한, 메타크릴레이트, 링커 및 리튬 스티렌 술포네이트 단량체의 공중합체는 190°C 초과까지 열적 안정적이고, 60°C에서 단일-이온 전도성을 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 범위에서 제공하고, 즉 단일-이온 중합체 전해질에 대해 종래기술보다 10 배 더 우수하다는 점이 발견되었다 [10].

[0055]

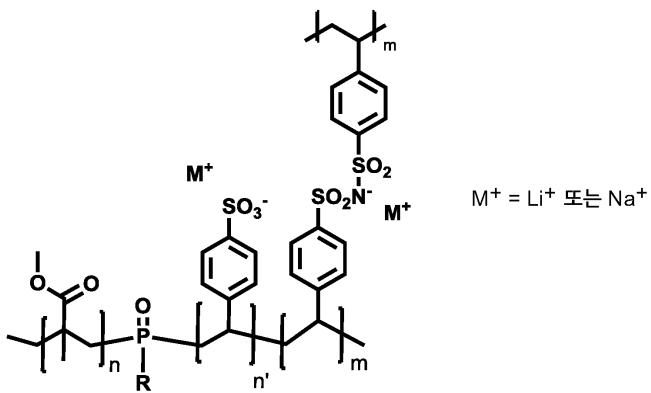
상기 이미 언급된 바와 같이, (메트)아크릴레이트를 포함하는 비플루오르화 단일-이온 전도 공중합체 전해질은 또한 그의 실제 구조가 용해성 결핍으로 인해 결정될 수 없음에도 불구하고 트리-블록 중합체 (TBP)로 지칭된다. 따라서, 본 발명의 공중합체 전해질이 트리-블록 공중합체일 수 있다는 점은 메타크릴레이트와 같은 아크릴레이트가 신속한 동종중합을 위해 공지되어 있고 수득된 중합체의 단리된 수율 및 고체 함량을 기반으로 한 단순한 추정이다. 그럼에도 불구하고, 본 발명이 상기 추정 또는 이러한 용어에 의해 어떠한 식으로든 제한되어서는 안된다.

[0056]

TBP 와 유사하게, 비닐 술포네이트 단량체 및 가교-링커의 공단량체는 물비의 차이로 인해 적어도 폴리비닐술포네이트 블록이 존재하므로 디-블록 (공)중합체 (DBP)로 명명된다.

[0057]

공중합체 (TBP)는, 아크릴레이트, 바람직하게 메타크릴레이트, 특히 메틸메타크릴레이트, 알칼리 금속 비닐 술포네이트 단량체, 바람직하게 스티렌 술포네이트, 예컨대 리튬 스티렌 술포네이트, 및 2관능 비닐 단량체 링커, 즉 알칼리 금속 (비스(스티렌술포닐)이미드), 예컨대 리튬 (비스(스티렌술포닐)이미드)의 수성 매질 중의 촉진된 중합으로, 라디칼 개시제 (특히, BAPO 와 같은 광개시제)에 의해 적절히 형성된다. BAPO 1-6 중 하나 및 바람직한 단량체를 이용함으로써 수득된 생성된 트리-블록 또는 디-블록 공중합체의 일반 구조를 하기에 나타낸다.



[0058]

[0059] 중합체 CP-1 또는 TBP-1: R = -CH₂CH₂CO(OCH₂CH₂)₂OCH₂CH₃[0060] 중합체 CP-2 또는 TBP-2: R = -CH₂CH₂CO₂(CH₂)₃Si(OCH₃)₃[0061] 중합체 CP-3 또는 TBP-3: R = -CH₂CH₂CO₂(CH₂)₂NMe₃⁺Br⁻[0062] 중합체 CP-4 또는 TBP-4: R = -CH₂CH₂CO₂(CH₂)₃SiO₃⁻[0063] 중합체 CP-5 또는 TBP-5: R = -CH₂CH₂CO(OCH₂CH₂)_nO₂COCH₂CH₂-[0064] 중합체 CP-6 또는 DBP-6 (n=0): R = -CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₃Br

[0065] 원하는 특징에 따라, 단량체 비율은 특정 범위 내에서 달리 할 수 있다. 술포닐기가 전도성을 위해 필요하며, 특정 구현예에서 사용된 광개시제에 따라 (메트)아크릴레이트가 기계적 안정성에 요구된다. 이러한 요구를 고려할 때, 아크릴레이트 단량체에 대한 비닐 술포네이트 단량체의 비는 1 : 0 내지 1 : 4 이다. 가교연결 단량체는 다른 단량체들, 즉 아크릴레이트 단량체 및 비닐 술포네이트 단량체의 양에 대해 20 mol% 이하의 비율로 존재할 수 있고, 바람직하게 약 10 mol% 의 양으로 존재한다.

[0066] 특정 구현예에서, 특히, BAPO-1 내지 BAPO-5 와 같이 R¹ 에 에스테르기를 포함하는 BAPO 를 사용하는 경우, 알칼리 금속 비닐 술포네이트 단량체 : 아크릴레이트 단량체의 비는 약 1 : 4 내지 약 4 : 1 로 가변적일 수 있고 (또는 반대로 아크릴레이트 단량체 : 알칼리 금속 술포네이트 비닐 단량체는 약 4 : 1 내지 약 1 : 4 로 가변적일 수 있음), 이때 약 1 : 1 의 비가 본원에서 바람직하다. 따라서, 본 바람직한 구현예에서, (메트)아크릴레이트 기 대 술포네이트기의 몰비는 약 1 이고, 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 : 비닐 술포네이트 : 비스(스티렌술포닐)이미드의 비는 약 1 : 1 : 0.2 이다.

[0067] BAPO-6 와 같이 기타 BAPO 에 있어서, 아크릴레이트가 요구되지 않을 수 있다. 이러한 중합체에 있어서, 비닐 술포네이트 : (비스(스티렌술포닐)이미드의 비는 10 : 2 내지 10 : 0.5 로 가변적일 수 있고, 이때 10 : 1 이 바람직하다.

[0068] 라디칼 개시제의 최적양은 농축 시리즈에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 그러나, 광개시제 및/또는 열적 유도된 개시제는 통상적으로 전체 단량체, 즉 (메트)아크릴레이트 및 비닐 술포네이트 및 비스(스티렌술포닐)이미드의 약 1 mol% 로 존재한다.

[0069] 최종적인 가교-연결된 중합체 네트워크 구조는 상기 음이온성 구조와 M⁺ 의 약한 상호작용을 촉진시켜, 고 해리 수준 및 매트릭스를 통한 알칼리 금속 이온-이동성 (Li⁺ 에 대해, 60°C 에서 10⁻⁴ S cm⁻¹) 을 제공한다. BAPO-1 내지 -5 로의 중합 결과는 80-200 nm 크기의 중합체 입자의 에멀젼이다. BAPO-6 과의 중합 결과는 수용성 이온 전도성 중합체이다.

[0070] 반응 동안, 알칼리 금속 함유 계면활성제 (예, 리튬 도데실술페이트) 가, 입자 크기 분포가 수 주 동안 안정적이고, 입자 크기 및 최종 에멀젼의 안정성에 대해 효율적인 제어를 허용하도록 첨가될 수 있다.

[0071] 비스(아실)포스판 옥시드를 금속 산화물과 같은 무기성 물질과 연결하였다 (도 1 참조). 단일-이온 전도 중합체의 제조에 있어서 상기 커플링된 개시제의 이용 목표는 리튬 이온 또는 나트륨 이온 활성 물질과 Li-이온

또는 Na-이온 전도체 중합체 사이의 친밀한 접촉을 달성시키는 것이다. 개념의 증명으로서, 유기 용매 중 바나레이트에 연결된 BAPO 와 MMA (메틸 메타크릴레이트) 의 중합이 하기에 기술된다.

[0072] BAPO-2 와 같은 실록산기 함유 BAPO 는 THF 와 같은 적합한 유기 용매 중 시약을 공동현탁하고 아르곤에서 4 시간과 같이 불활성 기체에서 적절한 시간 동안 재환류함으로써, 바나레이트 등의 전자적으로 활성인 물질과 같은 물질에 고정될 수 있다.

[0073] 본 발명은 또한 SPE 에멀젼을 SPE 자가 기립 필름 (self-standing film) 으로 마치게 프로세싱하는 것을 허용하는 건조 방법에 관한 것이다. 전지는 애노드 및 캐쏘드 사이에 상기 SPE 자가 기립 필름을 위치시킴으로써 형성시킬 수 있고, 이때 상기 SPE 자가 기립 필름은 세퍼레이터로서 작용한다. 본 발명은 또한 전극 상 용액 캐스팅 (casting) 에 의한 SPE 의 직접적인 침적을 다룬다.

[0074] 가소화제를 첨가하는 것 또한 본 발명의 범위 내에 있다. 첨가 시간 및 양 또는 비율 각각에 따라, 중합체 필름의 특징은 달라질 수 있다. 일반적으로 최소 5, 및 최대 20 wt% 의 가소화제, 예컨대 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르 (TEG) 가 SPE 세퍼레이터로 이용될 수 있다.

[0075] 추가 측면에서, 본 발명은 캐쏘드 활성 물질 (예, LiFePO₄ 또는 Li_xH_yV₃O₈ (식 중, 2<x+y<6.8 및 0<x<4 및 0.5<y<6), 또는 EP 2 755 259 (A1) "Self-assembled composite of graphene oxide and H4V3O8" 에 기재된 바와 같은 복합체 바나레이트/그래핀 (graphene) 물질) 을 전도성 탄소 첨가제 및 상술된 SPE 와 혼합함으로써 제조된, SPE 필름이 금속 리튬으로 된 음성 전극 및 양성 전극을 분리하는 알칼리 금속-이온 배터리, 예컨대 리튬-이온 배터리에 관한 것이다. 상기 배치에 있어서, SPE 는 두 역할, 즉 세퍼레이터로서 및 전해질로서의 역할을 한다.

[0076] 상기 구현예에서, 캐쏘드 물질 및 전도성 탄소의 혼합에 사용된 SPE 는 낮은 기계적 강도를 지닐 수 있지만 높은 전도성을 지닐 수 있고, 자가 기립 필름은 전도성이 낮지만 기계적 안정성이 개선될 수 있다.

[0077] 또 다른 구현예에서, SPE 에멀젼은 임의로는 무기성 충전제, 예컨대 품드 (fumed) 실리카, 티타늄 옥시드, 알루미늄 옥시드, 지르코늄 옥시드, 산화붕소 등과 혼화될 수 있다. 이러한 무기성 나노크기의 충전제는 특히 자가 기립 SPE 필름의 기계적 특성을 개선하는데 사용된다.

[0078] 또 다른 방법에 있어서, 활성 캐쏘드 물질 및 전도성 탄소가 단량체 및 개시제와 코팅되거나 혼합되고, 이어서 중합이 개시되고, 또는 (대안적 방법에서) 개시제가 활성 캐쏘드 물질에 부착된 다음 중합 개시 이전에 단량체와 조합된다. 단량체들의 다공성 캐쏘드 물질 및 전도성 탄소 충으로의 확산으로 인해, 광개시제 대신에 열적 활성화 개시제를 이용하는 것이 유리할 수 있다. 또한 상기 구현예에서, (추가적인) 세퍼레이터로서 SPE 자가 기립 필름의 적용이 요구될 수 있다.

[0079] 2-단계 방법, 즉 먼저 통상의 결합체 또는 SPE (충분히 안정적인 캐쏘드를 수득하는데 필요시) 를 이용하여 캐쏘드를 제조한 다음 상기 캐쏘드를 SPE 충으로 코팅하는 2-단계 방법이 또한 가능하다. SPE 충의 캐쏘드 충과의 친밀한 접촉으로 인해, SPE 충의 안정성은 따로 제조된 다음 적용된 자가 기립 충과 비교시 개선되어 있다.

[0080] 단량체 및 충전제의 조성을 변경시킴으로써 공중합체의 특징은 달라질 수 있고 전도성 및 기계적 특성에 대한 특정 요건에 부합되는 정도로 크게 달라질 수 있다. 상기 지시된 바와 같이, 또한 더 낮은 전도성의 자가 기립 필름과 예를 들어 고 전도성 및 열악한 기계적 강도를 갖는 한 충과 같이, SPE 의 조합을 이용 가능하기도 하고 종종 바람직하다.

[0081] SPE 충 또는 자가 기립 필름을 이용하는 장점은 침상 형성의 방지 개선이다.

[0082] SPE 전도성 중합체 및 활성 캐쏘드 물질로 제조된 복합 필름은, 완전한 배터리 전지를 고안시 추가적인 장점을 제공하면서 전극과 SPE-세퍼레이터 사이의 최적의 접점을 보장하도록 고안된다. 충들 사이의 양호한 기계적 접촉 이외에, 전해질 중합체는 또한 전극 내부에 국소적인 이온 전도를 강화할 수 있다.

[0083] 본 발명의 SPE 는 캐쏘드 물질뿐 아니라 애노드 물질과 혼화될 수 있다. 상기 코멘트는 각각 적용된다. 그럼에도 불구하고 본원에서 보다 바람직한 애노드는 금속 리튬 또는 나트륨이다.

[0084] 전기화학 안정성 대 리튬 및 전기화학 실행가능성은 표준 캐쏘드 물질, 예컨대 리튬 철 포스페이트 (LFP), 또는 신규한 활성 물질, 예컨대 리튬 바나레이트 (이는 예를 들어 EP 2 755 259 A1 에 기재된 바와 같은 Li-이온 배터리의 다음 세대를 위한 매우 매력적인 캐쏘드 물질임) 를 이용시 밝혀졌다. 트리-블록 중합체 단일 이온

전도체 (TBP 로 지칭) 가 수 (water) 중 광개시제에 의해 조장된 라디칼 중합에 의해 적절히 합성될 수 있다.

[0085] 따라서, 특정 링커 및 이와 함께 생성된 고체 전도성 중합체 이외에, 본 발명의 기타 측면은 활성 전극 물질, SPE 및 가능하게는 전도성 충전제, 예컨대 그래핀, 그래파이트, 전도성 탄소 및 그 조합물을 포함하는 전극뿐 아니라 전해질로서 본 발명의 SPE 를 (바람직하게는 금속 애노드와 조합) 이용해 제조된 배터리이다. 이러한 배터리는 방출가능한 지지체, 예컨대 알루미늄 호일을 활성 전극 물질, 및 임의로는 전도성 충전제로 코팅하여 캐쏘드를 형성한 다음 상기 캐쏘드를 본 발명의 고체 전도성 중합체의 코팅물로 코팅하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0086] 본 발명은 보다 더 양호하게 이해될 것이며 상술된 것 이외의 주제는 그의 후술되는 상세한 설명을 고려하면 보다 자명해질 것이다. 상기 설명은 하기의_도면 부록을 참조한다:

도 1: 광개시제 BAPO-바나레이트의 합성

도 2: 바나레이트에 연결된 광개시제의 ^{31}P NMR

도 3: BAPO-바나레이트 중합으로부터 얻은 $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ 섬유를 내포하는 PMMA 의 SEM 이미지

도 4: 필름 중합체 TBP-1 1a (LiDS 부재 하 제조) 및 1b (9mM LiDS 존재) 의 XRD 패턴

도 5: 수 중 중합체 TBP-1 의 입자 크기 분포

도 6: TBP-1 에 대한 TGA ("A") 및 DSC ("B") 곡선

도 7: 광개시제로서 BAPO-1, BAPO-6 각각을 이용하여 제조한 트리-블록 중합체 (TBP-1 내지 TBP-5 및 DBP-6)에 대한 전도성의 온도 의존성 (로그로 플롯팅).

도 8: 프레싱 (pressing) 이전 및 이후의 LFP 복합체 캐쏘드 필름 (L1 및 L2) 의 SEM 이미지

도 9: 바나레이트 복합 캐쏘드 필름 (V1) 의 SEM 이미지

도 10: 20 mA/g (C/8) 의 전류로, 60°C 및 70 °C 에서 중합체 TBP-1a 를 이용하는 복합체 L1 의 수명

도 11: 복합체 L3 의 비전하 대 사이클 (cycle)

도 12: 복합체 V1 및 V2 에 대한 전위 대 비전하

도 13: 복합체 V1 및 V2 에 대한 비전하 대 사이클

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0087] 상기 지시된 바와 같이, 본 발명은 비(非)플루오르화 및 비(非)-PEO 기재의 단일 이온 전도성 공중합체의 합성에 적합한 가교-링커에 관한 것이다. 이러한 공중합체는 고체 중합체 전해질 (SPE) 로서 사용되기 위한 보안 및 비용 요구조건을 만족시킨다. 이들은 이의 개선된 보안 및 인화성 특성 때문에 Li-이온 배터리 또는 Na-이온 배터리에서 표준 액체 전해질에 대한 전도유망한 대안이다. 기술된 공중합체는 폴리비닐솔포네이트 또는 폴리아크릴레이트이고, 특히 알칼리 금속 (예, Li) 비스(스티렌솔포닐)이미드 (MBSSI, 예컨대 LiBSSI) 단량체와 같이 본 발명의 링커에 의해 가교된 리튬 폴리솔포닐스티렌 (LiPSS) 와 같은 알칼리 금속 폴리솔포닐스티렌과 같은 알칼리 금속 폴리비닐솔포닐로 관능화된 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 등의 메타크릴레이트이다.

본 발명의 공중합체는 라디칼 중합, 특히 라디칼 광중합, 바람직하게 관능화 비스(아실)포스판 옥시드 (BAPO) 를 광개시제로서 이용하는 광중합에 의해 제조될 수 있다. 상기 공중합체는 리튬 이온 또는 나트륨 이온 배터리에서 고체 중합체 전해질로서 이용될 수 있다.

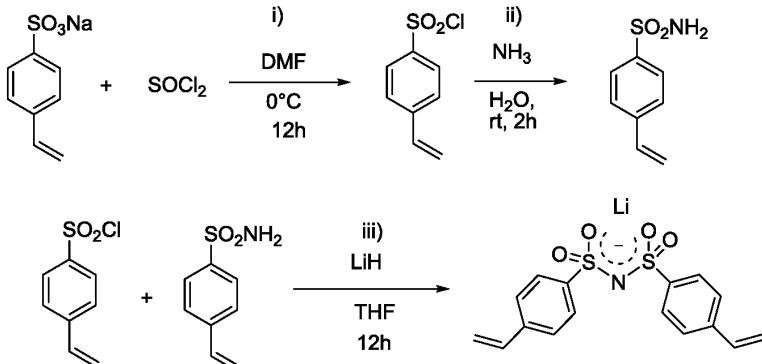
실험 섹션

1) 시중의 출발 재료

[0089] 리튬 스티렌 솔포네이트를, Tosoh Europe B.V., The Netherlands (> 94 %) 로부터 구입하고, 비스(2메톡시에틸)에테르 (DME) 로부터 재결정화에 의해 사용전에 정제하고 진공 하 2 일간 100°C 에서 건조하였다.

[0091] 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 는 Aldrich (>99%) 로부터 구입하고 이용 전에 증류시켰다. 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르 (TEG) 를 증류로써 정제하고, 분자체에 보관했다.

[0092] 2)가교 링커: 비스(스티릴솔포닐이미드) 리튬 염의 합성



[0093]

[0094] i) 4-비닐벤젠솔포닐클로라이드.

[0095] 4-비닐벤zen솔폰산 나트륨 염 (7.2 g, 35 mmol, 1 eq) 의 디메틸포름아미드 (DMF) (58 mL) 중의 용액을, 티오닐 클로라이드 (34.4 g, 21 mL, 289 mmol, 8.3 eq) 를 적가하기 이전에 0 °C 로 냉각시켰다. 티오닐클로라이드를 탈기시키지만 정제 없이 이용했다. 12 시간 교반 후, 혼합물을 하룻밤 -4 °C 에서 정치시킨 다음 냉수 (100 mL) 에 냇고, 디에틸에테르 (3 x 50 mL) 로 추출했다. 용액을 감압 하 농축하여 황색빛의 오일 (4.4 g, 66 %) 을 수득했다. $^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, CDCl_3) δ = 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, CHAr), 7.56 (d, J = 7.5 Hz, 2 H, CHAr), 6.81 (m, 1 H, CHolef), 5.92 (d, J = 17.5 Hz, 1 H, CHolef), 5.47 (d, J = 11.0 Hz, 1 H, CHolef) ppm.

[0096] $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 144.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}$), 142.9 (CSO_2Cl), 135.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 127.6 (CHAr), 127.2 (CHAr), 119.5 (CH_2) ppm.

[0097] ii) 4-비닐벤zen솔포닐아미드

[0098] 4-비닐벤zen솔포닐클로라이드 (2 g, 9.87 mmol, 1 당량) 를, 암모니아 수용액 (100 mL, (25% NH_3)) 으로 2 시간 동안 반응시킨 다음 에테르로 추출하고, MgSO_4 상 건조시키고, 농축하여 솔폰아미드를 백색 고체로서 수득했다 (1.11 g, 62 %).

[0099] Mp: 141 °C.

[0100] $^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, CDCl_3): δ = 7.95 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, CHAr), 7.58 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, CHAr), 6.75 (m, 1 H, CHolef), 5.94 (d, J = 17.5 Hz, 1 H, CHolef), 5.50 (d, J = 11.0 Hz, 1 H, CHolef), 3.08 (s, 2 H, NH_2) ppm.

[0101] iii) 비스(스티릴솔포닐이미드) 리튬 염

[0102] 4-비닐벤zen솔포닐클로라이드 (323 mg, 1.6 mmol, 1 eq), 4-비닐벤zen솔포닐아미드 (293 mg, 1.6 mmol, 1 eq) 및 LiH (77 mg, 3.2 mmol, 2 eq) 의 THF (5 mL) 중 혼합물을 12 시간 동안 Ar 하 실온에서 교반한 다음 농축하고 에테르로 세정하여 백색 고체를 수득했다. 고체를 MeOH 로부터 재결정화하여 0.4 g, 71 % 수율을 얻었다.

[0103] Mp: >250 °C dec.

[0104] $^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, D_2O): δ = 7.61 (m, 4H, CHAr), 7.46 (m, 4H, CHAr), 6.76 (m, 2H, CHolef), 5.91 (d, J = 17.5 Hz, 2H, CHolef), 5.36 (d, J = 11.0 Hz, 2H, CHolef).

[0105] $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_2O): δ = 141.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}$), 138.9 (CSO_2N), 135.4 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 126.7 (CHAr), 125.8 (CHAr), 116.4 (CH_2) ppm.

[0106] ^7Li -MAS NMR $\delta = 0$ ppm

[0107] ATR IR: $\lambda^{-1}(\text{cm}^{-1}) = 1626 \text{ w}, 1494 \text{ m}, 1424 \text{ m}, 1200 \text{ s}, 1137 \text{ m}, 1093 \text{ s}, 989 \text{ s}, 904 \text{ m}, 839 \text{ s}, 743 \text{ m}.$

[0108] EA Calc: C54.0%, H 4.0%; Found C53.4%, H4.1%

3)비스(아실)포스판 옥시드 (BAPO) 광개시제의 합성

[0110] 상이한 BAPO 의 일반적인 합성은 PCT/EP2013/070378 (WO 2014/053455), WO 2011/003772 및 WO 2006/056541 에 기재되어 있다. BAPO-1 에 대해서는, WO 2014/053455 의 실시예 23 을, BAPO-2 에 대해서는, WO 2014/053455 의 실시예 12a 를, BAPO-3 에 대해서는, WO 2014/053455 의 실시예 27 을 참조한다. BAPO-4 는 BAPO-2 및 WO 2011/003772 의 실시예 34 에 기재된 프로토콜을 이용해 제조하고, BAPO-5 는 WO 2014/053455 의 실시예 23 에 따라, 출발 물질로서 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 Mn 6000 를 이용해 제조했다.

[0111] BAPO-6 은 수 중 가용성이고, 그 합성은 바이세놀레이트 Na[P(COMes)₂]xDME} (단계 d) 의 알킬화를 위한 에탄올 중 3-브로모프로필트리메틸암모늄 브로마이드를 이용해 특허 WO 2006/056541 에서 실시예 1 에 대해 기재된 바와 같이 수행했다.

4)바나데이트에 연결된 비스(아실)포스판 옥시드 (BAPO) 광개시제의 합성 및 MMA 의 중합

[0113] 실록산기로 관능화한 비스(아실)포스판 옥시드 (BAPO-2) 를, 리튬 옥소히드록시드 바나데이트 $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ (식 중, $2 < x+y < 6.8$ 및 $0 < x < 4$ 및 $0.5 < y < 6$) 에 연결하였다 (US20130157138 A1 내 기재) (도 1).

[0114] BAPO 의 바나데이트로의 연결은 환류 응축기에 연결된 100 mL Schlenk 플라스크에서 아르곤 분위기 하 실시하였다. THF (30 mL) 중 $\text{Li}_x\text{H}_y\text{V}_3\text{O}_8$ (1g) 의 혼탁물에, BAPO-2 (0.05 g, 0.087 mmol) 를 첨가하고, 혼합물을 4 시간 동안 환류했다. 혼합물을 냉각시킨 후, 고체를 여과, 세정하고, 1 분간 THF (20 mL) 중 2 회 초음파 처리했다. 수득한 녹색빛의 고체를 진공 하 50 °C 에서 24h 동안 건조시켜 0.95g 을 수득했다. 상기 물질의 분석은 분광 분석으로 (MAS NMR) 수행하여 물질 내 비스(아실)포스판 옥시드 광활성기의 존재를 확인했다 (³¹P NMR) (도 2).

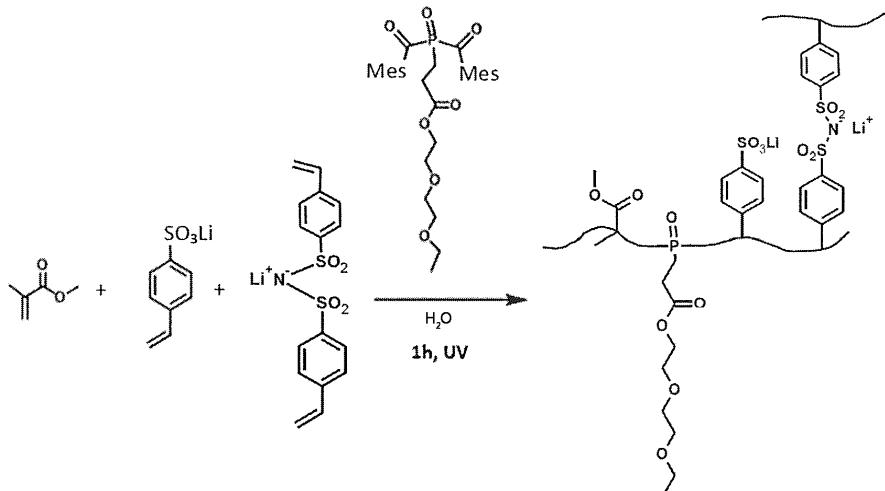
5)바나데이트 연결된 광개시제를 이용하는 라디칼 중합에 의한 PMMA 의 합성

[0116] MMA 의 광개시된 중합을, 아르곤 분위기 하 100 mL Schlenk 에서 실시했다. THF (30 mL) 중 연결된 광개시제 (0.95 g) 의 혼탁물을 준비하고, MMA (0.78 g, 7.8 mmol) 를 혼탁물에 첨가했다. 혼합물을 격렬하게 5 분간 교반 후 조사 (irradiation) 했다. 상기 혼합물의 조사는 1 시간 동안 실온에서 격렬한 교반 하 수은 UV 램프로 실시하여 겔을 수득했다. 녹색빛의 고체를 초음파 처리 및 여과시킨 50 mL 의 THF 에서 혼탁했다. 샘플을 진공 하 건조시켜 0.87 g 의 녹색빛의 고체를 수득했다. 상기 고체의 형태는 SEM 분석으로써 조사했다 (도 3).

6)공중합체 (CP-1 내지 CP-6) 의 합성

6a)트리블록 공중합체 (TBP-1 내지 TBP-5) 의 합성

[0119] TBP-1 의 합성에 대한 반응 경로:



[0120]

[0121] 중합체 TBP-1 (1b)의 합성을, 아르곤 분위기 하 100 mL Schlenk 플라스크에서 실시했다. 반응기에 리튬 술포네이트 스티렌 (4 mmol, 760 mg), 리튬 비스(스티렌술포닐)이미드 (0.8 mmol, 284 mg) 및 중류수 (30 mL)를 충전했다. 새로 중류된 메틸 메타크릴레이트 (MMA) (4 mmol, 400 mg, 430 μl) 및 광개시제 BAPO-1 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OEt}$) (0.08 mmol, 42 mg) (DME (디메톡시에탄) (5 mL) 중 용해)를 서서히 아르곤 분위기 하에서 교반 혼합물에 첨가했다. 반응 혼합물에 리튬 도데실슬레이트 (9 mM)를 첨가했다. 에멀젼을 20분 동안 산소제거 후, 격렬한 교반 (1200 rpm)을 유지하면서 중 압력 수은 UV 램프 (254 nm)로 1시간 동안 22°C에서 조사하여, 백색 혼탁물을 수득했다.

[0122]

용매를 진공 하 (40°C , 20 mbar) 하 제거하여, 중합체를 단리하였다. 생성된 백색 점성의 잔류물을 이소프로판올 (2 x 5 mL) 및 테트라하이드로푸란 (2 x 5 mL)으로 세정했다. 회수된 중합체를 진공 하 하룻밤 (25°C , 0.1 mbar) 건조시켜, 945 mg (71% 수율)을 수득했다.

[0123]

중합체의 안정적인 혼탁물을, 중류수 및 5% (w/w) 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르 (TEG)를 첨가함으로써 제조했다. TEG를 가소화제로서 첨가하여 중합체의 밀집 배치를 피했다.

[0124]

TBP-2 내지 TBP-5의 합성을 유사하게 수행했다.

[0125]

6b) 중합체 DBP-6의 합성

[0126]

중합체 TBP-6에 있어서, 리튬 스티릴술포네이트 대 가교 링커의 바람직한 비는 10 : 1 비이고, 이때 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 활용되지 않았다. 상기 변화 및 BAPO-6를 단량체 함유 수성 용액에 첨가하는 점을 제외하고, TBP-1의 절차를 따랐다.

[0127]

7) TBP의 혼탁물로부터 SPE의 자가 기립 필름의 제조

[0128]

중합체 전해질의 자가 기립 필름을, 300 ~ 500 μm 원형 그루브 (circular groove)를 갖춘 Teflon 플레이트 내에서 TBP 혼탁물을 캐스팅함으로써 제조하였다. 이들 원형 그루브는 전도성 및 배터리 테스트에 요구되는 전해질 필름의 크기를 갖는다 (\varnothing 15 및 17 mm). 중합체를 처음에는 실온에서 Ar 하 24시간 동안; 이어서 50 °C에서 Ar 하 4일 동안, 및 최종적으로는 50 °C에서 24시간 동안 진공 하에서 건조시켰다. 프로세싱으로, 200 ~ 700 μm 의 균일의 자가-기립 필름을 얻고, 이를 사용하기 전 2일 동안 글로브 박스에 보관하였다.

[0129]

8) 트리블록 공중합체 (TBP)의 특성화 (자가 기립 필름으로서 프로세싱 후)

[0130]

8a) 사용된 방법

[0131]

NMR

[0132]

MAS NMR 실험을, Bruker Avance 400 MHz 9.4T 분광계를 이용해 수행했다. ^7Li MAS NMR 스펙트럼을, 1.0 s 고주파 파동, 2.0 s의 리사이클 (recycle) 연기, 600의 단기 체류수, 및 7.0 kHz의 회전 속도를 이용하여

155.50 MHz 에서 기록했다.

[0133] XRD

[0134] 분말 X-선 회절 패턴을, CuK_α1 방사 (40 kV, 35 mA 에서 작동) 및 게르마늄 모노크로마터가 장착된 STOE Stadi P 회절계 상에서 수득했다.

[0135] SEM

[0136] 전자 주사 현미경 (SEM) 을, 1 kV 에서 작동된 Zeiss Gemini 1530 상에서 수행했다.

[0137] TEM

[0138] 투과 전자 현미경 (TEM) 을, ca. 2Å 의 최대 포인트 해상을 이용해 300 kV 에서 작동되는 CM30ST (FEI; LaB6 캐쏘드) 및 TecnaiF30 현미경 상에서 수행했다.

[0139] 이온 전도성

[0140] 임피던스 측정을, 50 mV 의 여기 (excitation) 진폭을 이용해 500 kHz 내지 1 Hz 의 진동수 범위에서 수행하였다 (VMP3, Biologic SAS, France). 17 mm 지름의 디스크를 전해질 필름으로부터 컷팅하고 샘플을 2 개의 라운드 스테인레스 스틸 디스크 (1.8 cm²) 사이에 위치시키고, 공기 및 습기 보호를 위해 온도 안정적인 테이프로 밀봉하였다. 수득된 라인으로부터, 벌크 저항 (R) 을, 전해질 원호 (arc) 및 계면 원호의 출발간의 나이퀴스트 (Nyquist) 플롯에서 최소치를 선택하여 산출하였다. 이후, 중합체의 벌크 저항 R 을 이용해 Eq 1에 따른 전도성 (σ) (식 중, d 는 샘플 두께이고, A 는 스틸 디스크 사이에 측정된 샘플 면적임) 을 산출하였다.

상기 방법은 상이한 온도에서 SPE 의 이온 전도성을 측정하기 위해 널리 기재되어 있다. [11]

$$\sigma = \frac{d}{A * R}$$

[0141] Eq. 1

[0142] 8b. 트리블록 공중합체 TBP-1 의 특성화

[0143] ⁷Li MAS NMR δ = -0.5 ppm

[0144] ATR IR: ν (cm⁻¹) = 2350 w, 1724 s, 1456 m, 1248 s, 1149 s, 1085 s, 1030 s, 985 m, 948 m, 892 m, 758 m, 638 s

[0145] EA C 52.8%, H 4.0%, N 0.7%

[0146] XRD-회절을 이용하여, TBP1 에 대해서는 계면활성제의 첨가 (LiDS) 와 무관하게, 어떠한 분명한 결정도도 발견되지 않았다. 10° – 25° 범위의 2세타 범위에서 오직 폭넓은 시그널이 검출되었으며, 이는 중합체가 정연된 사슬을 갖는 영역을 포함하는 것을 시사하나, 시그널 너비로부터 이를 정연된 도메인이 매우 작거나 또는 잘 정의되지 않음을 언급할 수 있다 (도 4).

[0147] 다른 한편으로, LiDS 의 첨가로 중합체 입자 크기 및 분포에 영향을 가했다. LiDS 없이 제조한 중합체는 열등한 안정성을 보이고, 몇 시간 후에 입자 침강을 겪었다. LiDS (9 mM) 을 함유하는 중합체 혼탁물의 제타 크기 측정은, 약 41 nm 의 입자 크기의 좁은 분포를 나타냈다 (도 5). 크기 분포는 2 주 경과 후에도 변하지 않은 채 그대로였고, 이를 복합체 필름의 제조에 사용했다.

[0148] 중합체의 열적 안정성은, 열적 중량측정 분석 (TGA) 으로써 평가했다. TBP1 은 무시해도 될 정도의 질량 손실 (1%) 이 있을뿐 190°C 이하 까지 열적으로 안정적이었다. 290°C 에서는 7.6% 의 증가한 질량 손실이 존재했다. 중합체의 용융 거동은, 시차 주사 열량측정법 (DSC) 을 이용해 정량하고, 중합체 1a 의 대표 곡선은 290°C 에서 흡열 피크를 보이는 도 6 에 나타낸다.

[0149] 도 7 는 TBP-1 및 상술된 상이한 BAPO 광개시제를 이용하여 제조한 유사 중합체 (TBP2, TBP3, TBP4, TBP5 및 DBP6) 에 대한 전도성 대 역온도 (T^{-1}) 를 나타낸다. 전도성의 선형 증가는 측정된 온도 범위 전반에 걸쳐 전도성 메카니즘이 동일한 채 그대로라는 점을 나타낸다. 중합체 실록산 함유 BAPO (BAPO-4) 를 이용하여

수득한 중합체에 있어서 60°C에서 0.14 mS/cm의 최대 전도성이 도달했다. 그러나 상기 샘플은 T⁻¹에 대한 로그 전도성 플롯에서의 선형 증가로부터 편차를 보였다. 이는 더 높은 온도에서 전도 메카니즘의 변화 또는 제2의 전도 프로세스의 영향을 지시한다. 리튬에 대항하는 중합체 필름의 화학적 안정성을 검조 아르곤 분위기 하 새롭게 컷팅한 리튬 상에 필름을 위치시킴으로써 테스트하였다. 중합체 필름을 규칙적인 시간 간격으로 (3 주 이하) 리프팅한 후에, 접점 중합체/Li는 변하지 않은 채 잔존했다.

[0150] 9)TBP-1 으로의 복합 캐쏘드 제조

[0151] 9a)1 단계 SPE/AM 복합체 제조

제1 단계에서, 캐쏘드 활성 물질 (AM)인, 탄소 코팅된 리튬 철 포스페이트 (LFP) (2 μm, A1100, Alees, Taiwan) 또는 리튬 옥소히드록시드 바나데이트 Li_xH_yV₃O₈ (식 중, 2<x+y<6.8 및 0<x<4 및 0.5<y<6) (US20130157138 A1에 기재)를 카본 블랙 전도성 첨가제 (Super-P, Timcal)와, 대안적으로는 또한 그래파이트 (SFG6 또는 KS6, Timcal, Switzerland)와 아거트 볼 밀 (agate ball mill; 300 rpm, 2 x 10 분)에서 예비혼합하였다. 이어서, 0.16 g/ml의 농도를 갖는 중합체 TBP-1의 수성 혼탁물을 첨가했다. 고체 함량에 따라, 일부 부가적인 탈이온수를, 슬러리의 적절 점도가 성취되어질 때까지 첨가하였다. 각각의 LFP 및 바나데이트 복합체 (L1-L2 및 V1-V2)의 제조에 대해 최적의 고체 함량 약 18% 및 35%를 이용했다. 볼 밀링 동안의 강한 발포 및 그에 따른 캐쏘드 필름 내 구멍을 방지하기 위해, 최소량의 트리부틸 포스페이트 (> 99.0%, Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland)를 소포제로서 첨가했다. 2 x 30 분 (300 rpm, 역회전 방향) 동안 볼 밀링 후, 균일의 슬러리를 수득했다. 상이한 복합체 조성물의 중량%를 표 1에 나타낸다.

표 1. 상이한 비율을 갖는 LFP 또는 Li_xH_yV₃O₈ 복합체

	LFP 복합체 L1(%)	LFP 복합체 L2(%)	Li _x H _y V ₃ O ₈ V1(%)	Li _x H _y V ₃ O ₈ V2(%)
AM= (LFP 또는 Li _x H _y V ₃ O ₈)	74	55	46	43
그래파이트 (SFG6)	10	10	15	0
Super P	5	5	11	29
중합체 TBP-1	11	30	27	27

[0154]

슬러리를 표준 알루미늄 호일 (15 μm) 상에서 닉터 블레이딩으로써 캐스팅하였다. 필름을 1시간 동안 실온에서 및 기류에서 건조시킨 다음, 12시간 동안 50°C에서 아르곤 분위기 하에서 건조시킨 다음 마지막으로 24시간 이상 동안 50°C 진공 하에서 건조시켜, 40-100 μm 두께 건조 필름을 수득했다. 필름을 프레싱하여 (15톤, 5분) 필름에서의 공동을 감소시키고 입자들 간의 접촉을 증가시켰다. LFP 기재 필름의 미세 구조는 도9에 나타내고, 바나데이트 기재 필름의 상응하는 미세 구조는 도10에 나타낸다.

[0156] 9b)코팅 및 침투에 의한 2 단계 SPE/AM 복합체 제조

SPE/AM 복합체 제조의 대안 방안으로서, LFP-기재 캐쏘드를 먼저 알루미늄 호일 상에서 바 (bar) 코팅한 다음 SPE-용액을 캐쏘드 상에 드롭 캐스팅하였다.

코팅된 캐쏘드는 88% (LFP), 6% (KS6) 및 4% (SuperP)의 조성을 가진다. 알루미늄 호일에 대한 접착을 보장하기 위해, 2%의 나트륨 메틸 셀룰로오스 (Na-CMC)를 결합제로서 이용했다. 이어서, 수중 TBP1의 혼탁물 (30 %wt)를 LFP-캐쏘드 상 드롭 캐스팅하였다. 복합체 캐쏘드를 처음에는 실온에서 Ar 하 24시간 동안 다음 50°C에서 Ar 하 24시간 동안, 및 마지막으로 진공 하 (10 mbar) 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

수득한 캐쏘드 복합체 (복합체 L3)은 100 μm 두께이고, 17.6 mg 중합체/cm² 캐쏘드 필름을 함유한다.

[0159] 10)배터리 셋업

- [0160] 전기화학 성능을, 표준 코인 전지 (CR2025, Renata, Switzerland)에서 시험했다. 리튬 금속 디스크는 애노드로서 이용했다. 13 mm 지름의 디스크를 후속해서 복합체 캐쏘드 필름으로부터 컷팅했다.
- [0161] 1 단계 경로에 의해 제조된 복합체에 있어서 (L1-L2 & V1-V2), 자가 기립 SPE 필름 TBP1 으로부터의 SPE 디스크 (지름 17 mm) 을 애노드와 캐쏘드 사이에 위치시켰다. 테스트 전지는 건조 Ar 분위기 하에서 조립했다 ($<0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$; $<0.1 \text{ ppm O}_2$). 정전류 실험을 위해, 20-25 mA/g 의 전류를 이용했다 (활성 물질을 기반). LFP 전위창은 3.0-3.9 V 이었고, 바나듐 전위창은 1.6-4.2 V 였다.
- [0162] 10a) LFP-복합체의 전기화학 성능 (1 단계 합성)
- [0163] 캐쏘드 L1 (도 10) 은 이론치에 근접한 용량 (60°C에서 제 1 사이클에서 152 Ah/kg) 을 보였고, 전류 20 mA/g (C/8) 로 사이클시 상기 온도에서 측정된 5 회의 사이클에 대해 안정적이었다. 상기 5 회의 사이클 후, 전지를 장기간의 측정을 위해 또 다른 측정 장치로 옮기고, 온도를 70°C로 상승시켰다. 상기 온도에서, 용량은 우선 167 Ah/kg 로 증가한다. 20 사이클 후, 144 Ah/kg 이 측정되었다.
- [0164] 10b) LFP-복합체의 전기화학 성능 (2 단계 합성)
- [0165] 도 11 에서, 복합체 L3 (이때, SPE 를 드롭-캐스팅하였다, 8b 참조) 는, 20 mA/g 의 전류로, 3.0-3.9 V 범위에서 70°C에서 정전류식 사이클되었다. 첫 6 회의 사이클에서, 약간의 과용량이 관찰되었고, 7 번째 사이클 부터 재충전 효율이 100%에 근접했다. C/8 속도에서, 20 번째 사이클 후 전지 성능은 여전히 160 mA/g 보다 더 큰 용량을 이루었다.
- [0166] 10c) 바나데이트-복합체의 전기화학 성능 (1 단계 합성)
- [0167] 도 12 는 70°C에서 캐쏘드 V1 및 V2 를 이용하여 배터리의 제 1 사이클에 있어서 전위 대 Li^+/Li (V) 대 비전하 (Ah/Kg) 를 나타낸다. 도 13 에서, 23 회 이하의 사이클에서의 양자 모두의 복합체에 대해, 사이클 수에 의존하는 용량을 나타낸다. 캐쏘드 복합체 V1 은 제 1 사이클에서 이론치에 근접한 398 Ah/kg 의 용량을 나타내고, 이는 23 회 사이클 후에 148 Ah/Kg 로 감소되었다. 캐쏘드 복합체 V2 는 제 1 사이클에서 419 Ah/kg 까지의 용량을 달성하고, 23 회 사이클 후에는 150 Ah/Kg 로 서서히 감소되었다. 현저하게, 복합체 V2 (Super P 및 그래파이트) 의 쿨롱 효율 (columbic efficiency) 이 V2 (탄소 첨가제로서 오로지 SuperP) 와 비교시 개선되었다.
- [0168] 본 발명의 바람직한 구현예를 나타내고 기술하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것이 아니며, 하지만 하기의 청구 범위 내에서 다양하게 구현되고 실행될 수 있다는 점은 자명할 것이다.

[0169]

참조 문헌

- [1] Tollefson, J. Car industry: Charging up the future. *Nature* **2008**, 456, 436.
- [2]
 - a) Cheng, F., Liang, J., Tao, Z. & Chen, J. Functional materials for rechargeable batteries. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1695.
 - b) Armand, M. & Tarascon, J-M. Building better batteries. *Nature* **2008**, 451, 652.
- [3] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J-M. LiO₂ and Li₂S batteries with high energy storage. *Nature Mater.* **2012**, 11, 19.
- [4] Hammami, A., Raymond, N. & Armand, M. Lithium-ion batteries: Runaway risk of forming toxic compounds. *Nature* **2003**, 424, 635.
- [5] Murata, K., Izuchi, S. & Yoshihisa, Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1501.
- [6] Bruce, P. G. & Vincent, C. A. Polymer electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 3187.
- [7] Marzantowicz, M., Dygas, J. R., Krok, F., Florjacyk, Z. & Zyga Monikowska, E. Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte. *Electrochim. Acta* **2007**, 53, 1518.
- [8]
 - a) **Vaia**, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L. G. & Giannelis, E. P. New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 154.
 - b) Wong, S. & Zax, D. B. What do NMR linewidths tell us? Dynamics of alkali cations in a PEO-based nanocomposite polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 3513.
 - c) Bujdák, J., Hackett, E. & Giannelis, E. P. Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates:

[0170]

Implications on nanocomposite polymer electrolytes. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2168.

d) Capiglia, C., Mustarelli, P., Quararone, E., Tomasi, C. & Magistris, A. Effects of nanoscale SiO₂ on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. *Solid State Ion.* **1999**, *118*, 73.

e) Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L. & Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* **1998**, *394*, 456.

f) Forsyth, M. et al. The effect of nano-particle TiO₂ fillers on structure and transport in polymer electrolytes. *Solid State Ion.* **2002**, *147*, 203.

[9] Aryanfar, A., rooks, P., Merinov, B. V., Goddard, W. A., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1721.

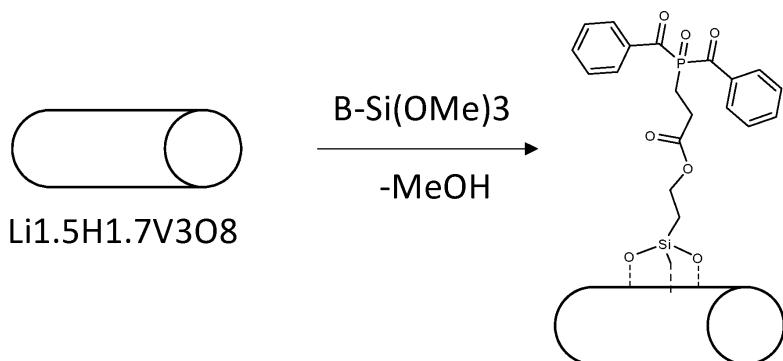
[10] Bonnet J. P., Bouchet, R., Aboulaich, A., Gigmes, D. Maria, S., Bertin, D., Armand, M. Phan, T., Meziani, R. Block copolymer including a polyanion based on a TFSI anion monomers: A battery electrolyte. WO2013034848.

[11] Murata, K., Izuchi, S. & Yoshihisa, Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1501.

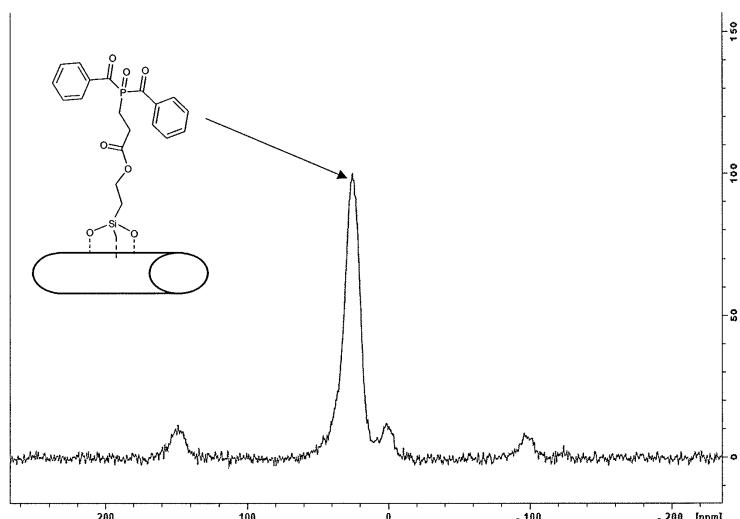
[0171]

도면

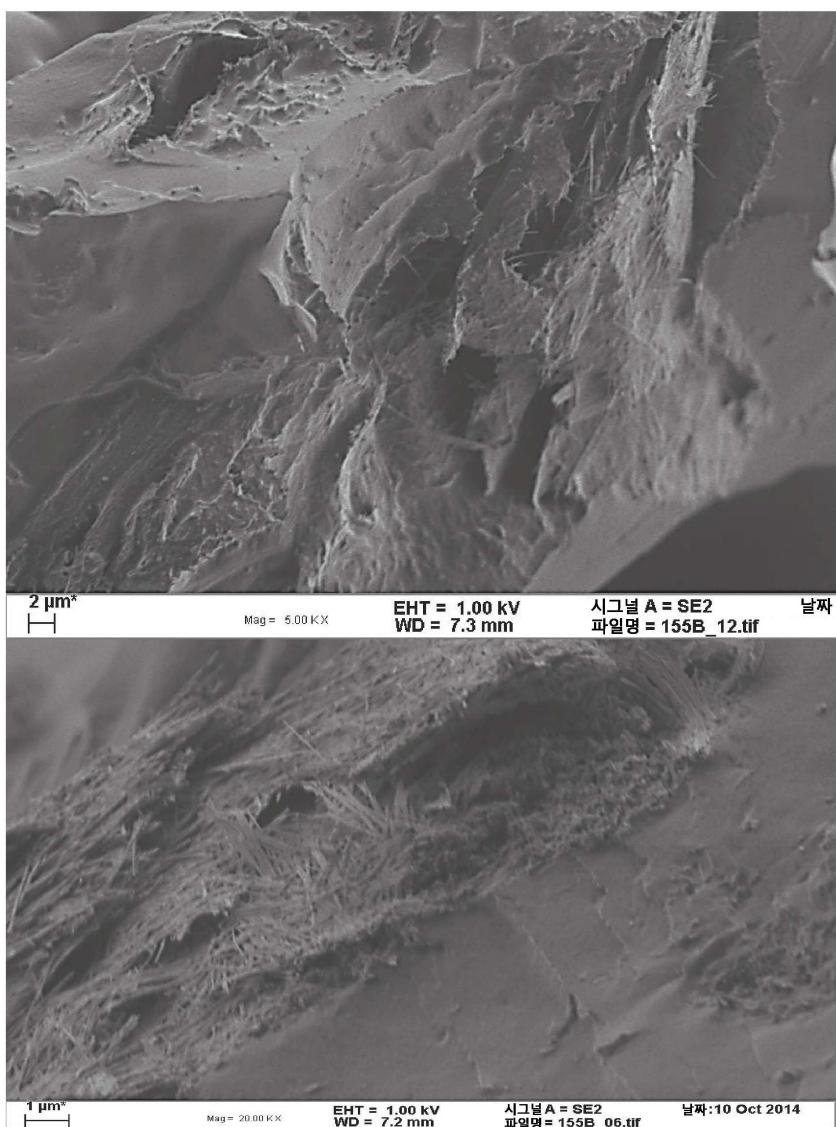
도면1



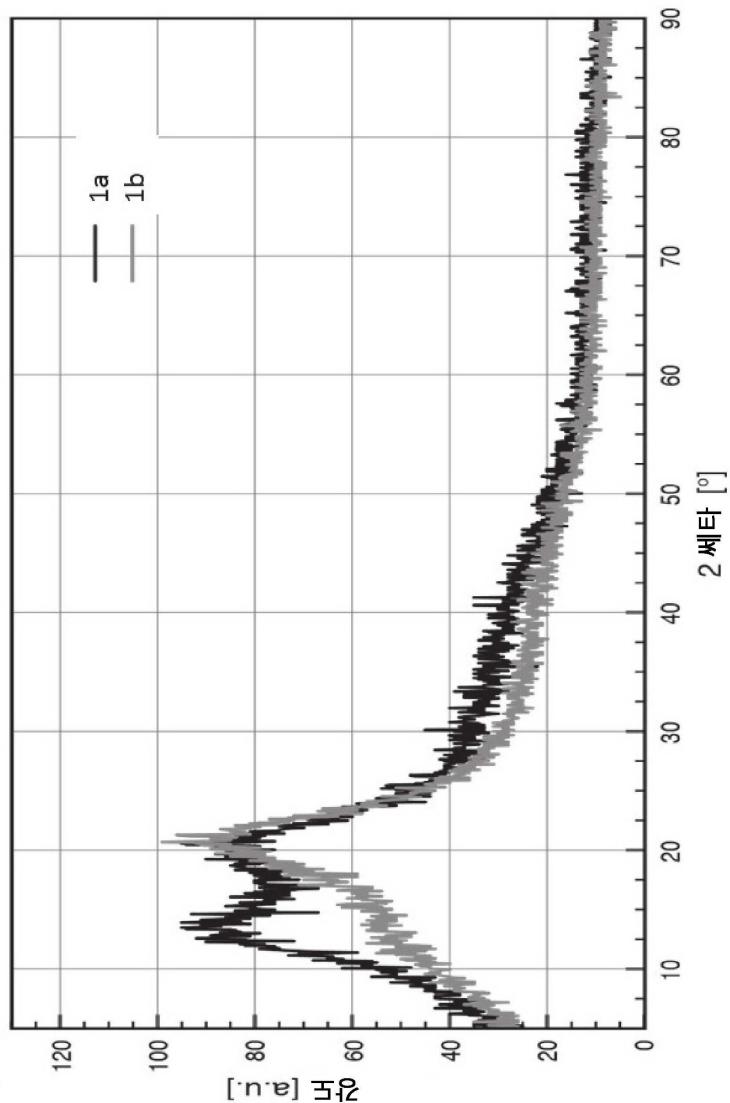
도면2



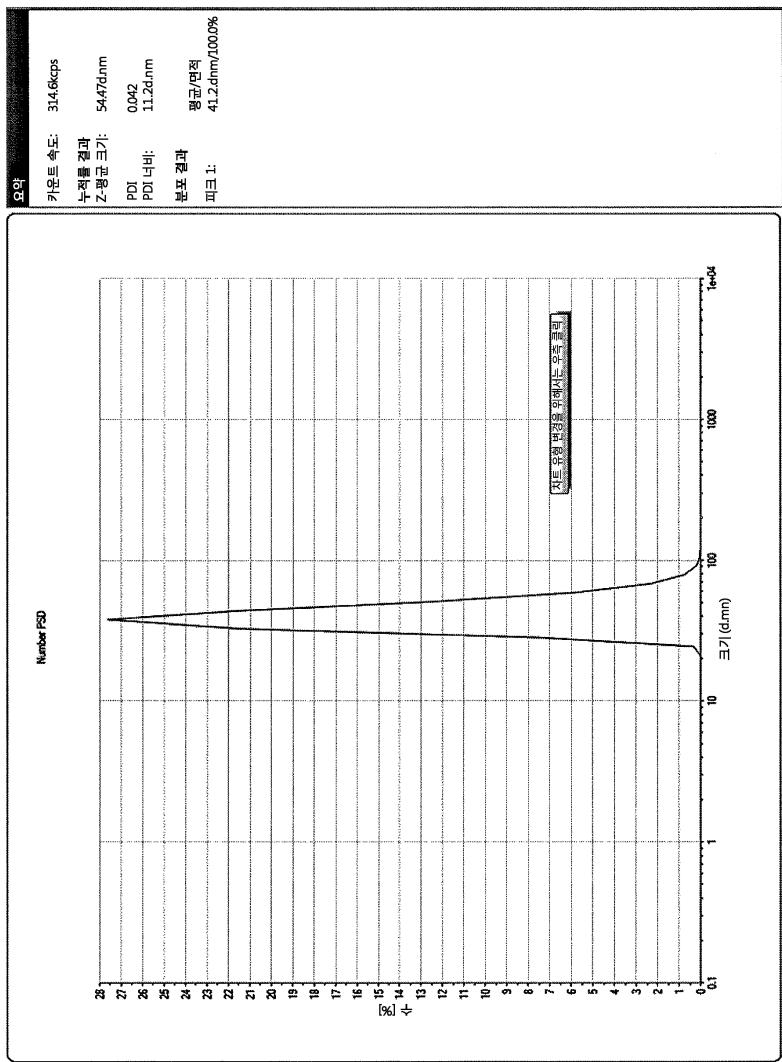
도면3



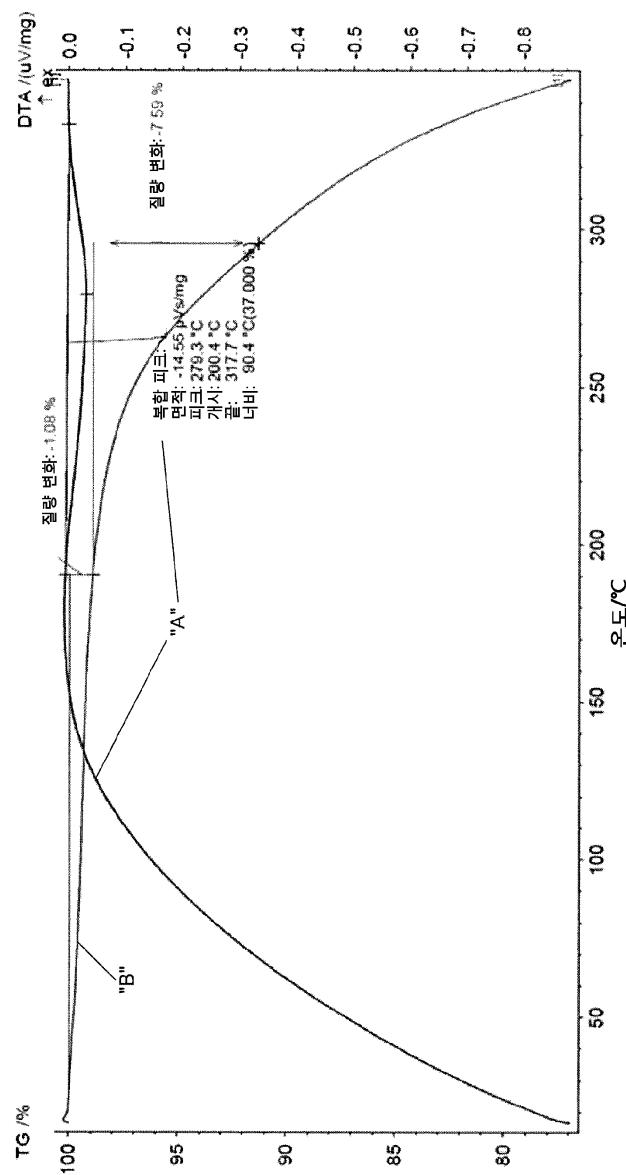
도면4



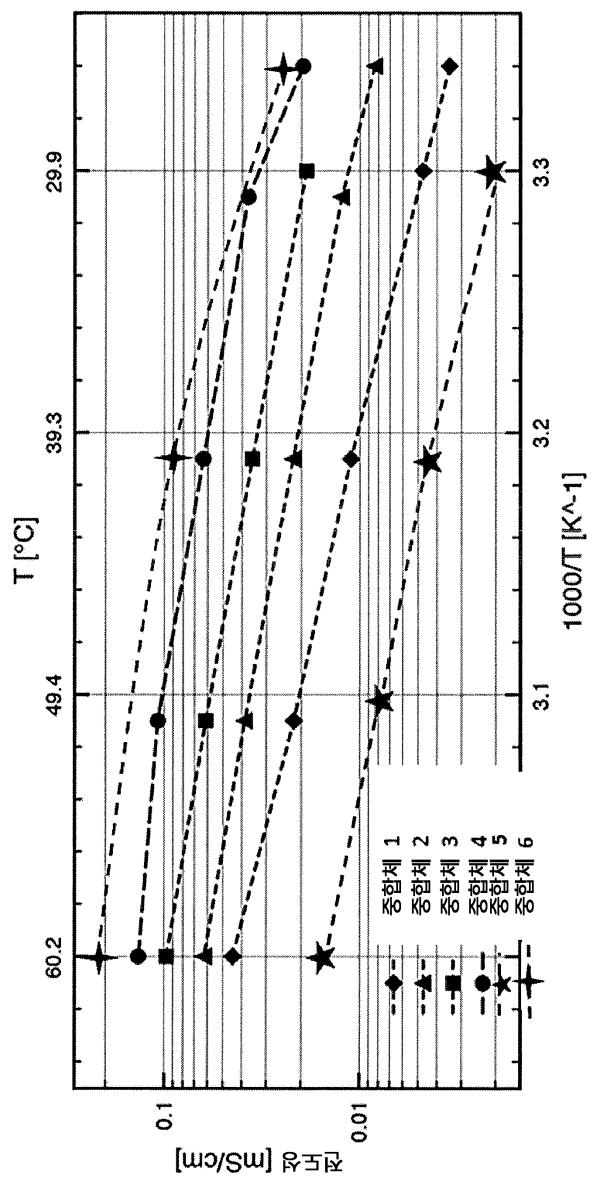
도면5



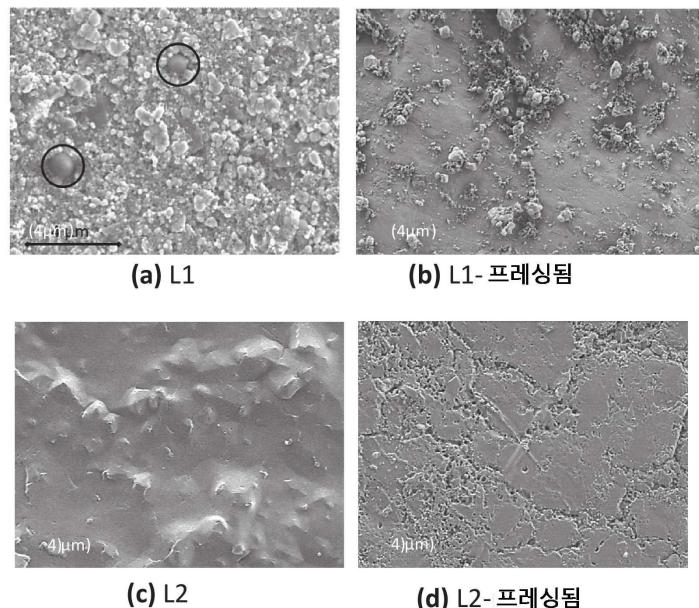
도면6



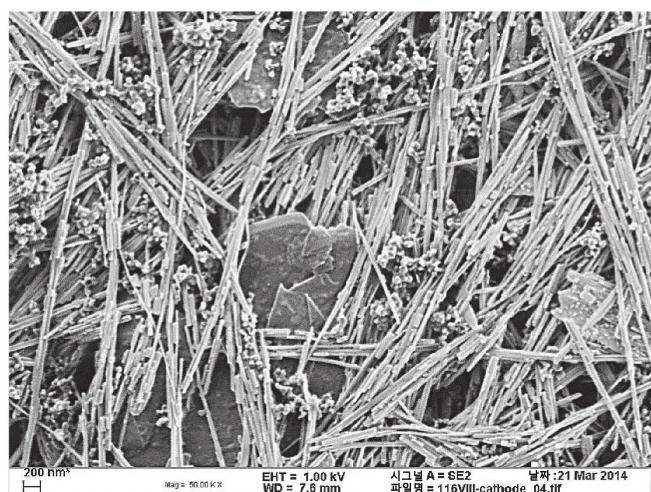
도면7



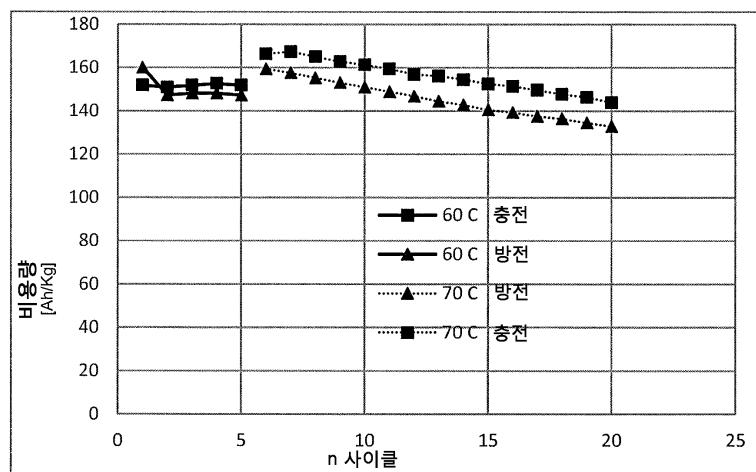
도면8



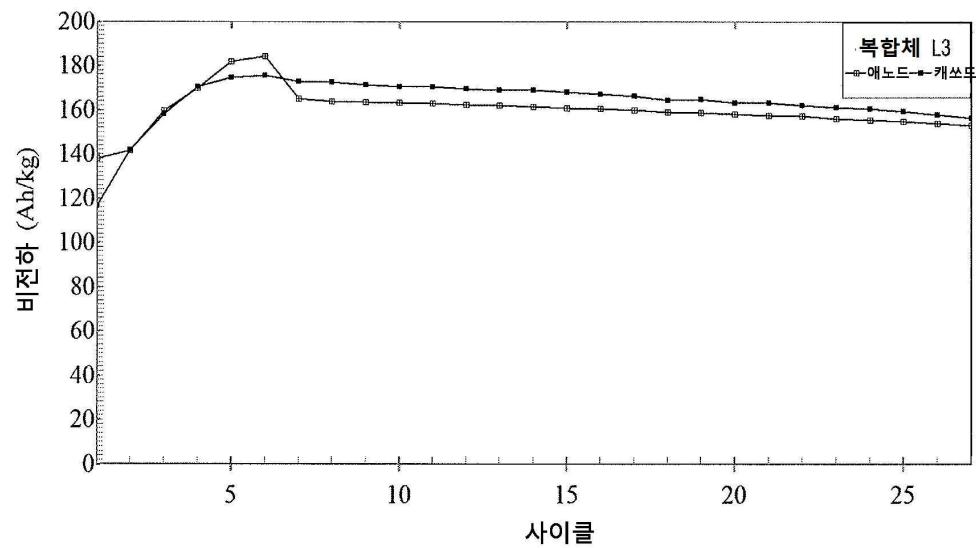
도면9



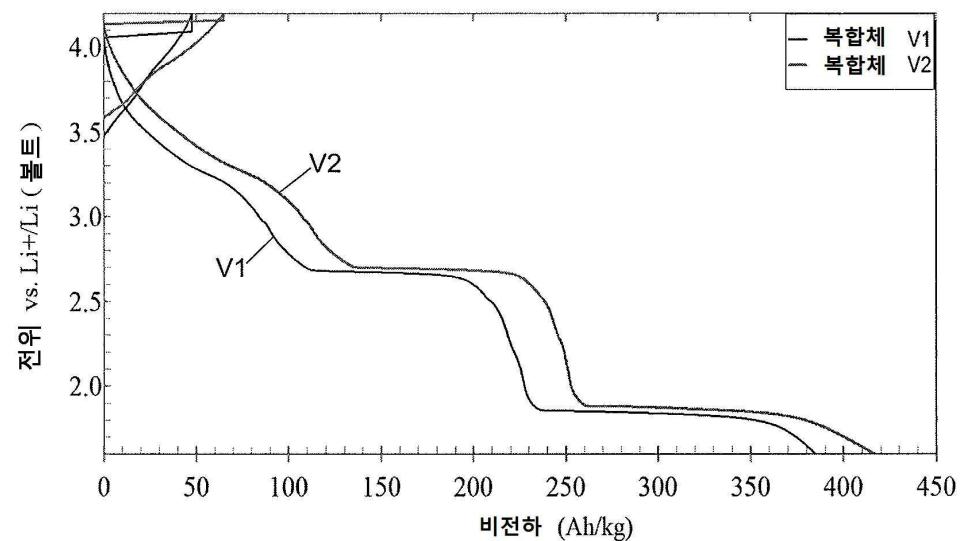
도면10



도면11



도면12



도면13

