

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5566910号
(P5566910)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	10/0568 (2010.01)	HO 1 M	10/0568
HO 1 M	10/0569 (2010.01)	HO 1 M	10/0569
HO 1 M	10/0565 (2010.01)	HO 1 M	10/0565
HO 1 M	10/052 (2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 G	9/20 (2006.01)	HO 1 G	9/20 1 O 5

請求項の数 17 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-543050 (P2010-543050)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成21年1月9日(2009.1.9)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128
(65) 公表番号	特表2011-510448 (P2011-510448A)	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(43) 公表日	平成23年3月31日(2011.3.31)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 国際出願番号	PCT/KR2009/000128	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
(87) 国際公開番号	W02009/091159	(74) 代理人	100111730 弁理士 伊藤 武泰
(87) 国際公開日	平成21年7月23日(2009.7.23)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
審査請求日	平成23年8月25日(2011.8.25)		
(31) 優先権主張番号	10-2008-0004866		
(32) 優先日	平成20年1月16日(2008.1.16)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共融混合物を含む電解質及びそれを備えた電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

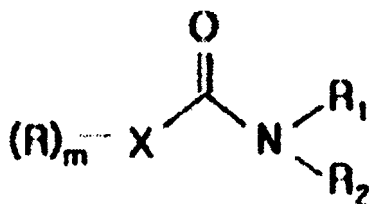
【請求項 1】

(a) 下記化学式 1 または下記化学式 2 で表されるアルコキシアルキル基含有アミド化合物と、

(b) イオン化可能なリチウム塩とで構成された共融混合物を含んでなり、

前記共融混合物が、前記アルコキシアルキル基含有アミド化合物とリチウム塩とを 1 から 8 : 1 のモル比で含んでなる、電解質。

【化 1】



【化学式 1】

[上記化学式 1 において、

R、R₁ 及び R₂ は、相互独立して、水素、ハロゲン、または、炭素数が 1 から 20 である、アルキル基、アルキルアミン基、アルケニル基及びアリアル基からなる群より選択

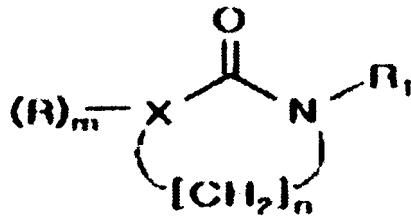
された何れか1つであるが、そのうち少なくとも1つは CH_3 、 $(\text{CH}_2)_p$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_q$ 〔 p は0から8の整数であり、 q は1から8の整数である〕で表されるアルコキシアルキル基であり、

X は、炭素、珪素、酸素、窒素、リン、硫黄及び水素からなる群より選択された何れか1つであり、

- i) X が水素であれば、 m は0であり、
- ii) X が酸素または硫黄であれば、 m は1であり、
- iii) X が窒素またはリンであれば、 m は2であり、
- iv) X が炭素または珪素であれば、 m は3である。]

【化2】

10



【化学式2】

20

[上記化学式2において、

R 及び R_1 は、相互独立して、水素、または、炭素数が1から20である、アルキル基、アルキルアミン基、アルケニル基、アリール基及びアリル基からなる群より選択された何れか1つであるが、そのうち少なくとも1つは CH_3 、 $(\text{CH}_2)_p$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_q$ 〔 p は0から8の整数であり、 q は1から8の整数である〕で表されるアルコキシアルキル基であり、

X は、炭素、珪素、酸素、窒素、リン及び硫黄からなる群より選択された何れか1つであり、

- i) X が酸素または硫黄であれば、 m は0であり、
 - ii) X が窒素またはリンであれば、 m は1であり、
 - iii) X が炭素または珪素であれば、 m は2であり、
- n は、1から10の整数である。]

30

【請求項2】

前記アルコキシアルキル基含有アミド化合物が、 N -メトキシエチルメチルカーバメート、 N -メトキシエチル- N -メチルメチルカーバメート、 N -メトキシメチル- N -メチルメチルカーバメート、 N,N -ジメチルメトキシエチルカーバメート、 N -メチル- N -メトキシエチルメトキシエチルカーバメート、 N -メチル- N -メトキシエチルメトキシメチルカーバメート、 N -メトキシエチルカプロラクタム及び N -メトキシエチルオキサゾリジノンからなる群より選択されたいずれか1つである、請求項1に記載の電解質。

40

【請求項3】

前記リチウム塩の陰イオンが、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択されたいずれか1つである、請求項1又は2に記載の電解質。

【請求項4】

50

前記共融混合物の粘度が、200 cP以下である、請求項1～3の何れか一項に記載の電解質。

【請求項5】

前記電解質が、別途のリチウム塩をさらに含む、請求項1～4の何れか一項に記載の電解質。

【請求項6】

前記別途のリチウム塩の陰イオンが、前記共融混合物を構成するリチウム塩の陰イオンと同一である、請求項5に記載の電解質。

【請求項7】

前記別途のリチウム塩の濃度が、0 M超過1 M以下である、請求項5又は6に記載の電解質。

10

【請求項8】

前記電解質が、ポリマー電解質である、請求項1～7の何れか一項に記載の電解質。

【請求項9】

前記ポリマー電解質が、(i)前記共融混合物と、(ii)重合反応によってポリマーを形成し得るモノマーを含む前駆体溶液との重合によって形成されたゲル状のポリマー電解質である、請求項8に記載の電解質。

【請求項10】

前記モノマーが、ビニルモノマーである、請求項9に記載の電解質。

【請求項11】

20

前記ビニルモノマーが、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、メタクリロニトリル、メチルスチレン、ビニルエステル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、テトラフルオロエチレン、ビニルアセテート、メチルビニルケトン、エチレン、スチレン、パラメトキシスチレン及びパラシアノスチレンからなる群より選択されたいずれか1種またはそのうち2種以上の混合物である、請求項10に記載の電解質。

【請求項12】

前記前駆体溶液内の共融混合物とモノマーとの含量比が、0.5～0.95：0.05～0.5である、請求項9に記載の電解質。

【請求項13】

30

前記ゲル状のポリマー電解質が、電気化学素子の内部で*In situ*重合して製造された、請求項10に記載の電解質。

【請求項14】

前記ポリマー電解質が、前記共融混合物がポリマーに含浸されたものである、請求項8に記載の電解質。

【請求項15】

前記ポリマーが、ポリメチルメタクリレート、ポリビニリデンジフルオライド、ポリビニルクロライド、ポリエチレンオキサイド及びポリヒドロキシエチルメタクリレートからなる群より選択された何れか一種又は二種以上の混合物である、請求項14に記載の電解質。

40

【請求項16】

正極と、負極と、及び電解質とを備えた電気化学素子であって、

前記電解質が、請求項1～15のうち何れか一項に記載の電解質である、電気化学素子

。

【請求項17】

前記電気化学素子が、リチウム二次電池である、請求項16に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共融混合物(eutectic mixture)を含む電解質及びそれを

50

備えた電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近来、多く使用されている電気化学素子、例えばリチウム二次電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシター、エレクトロクロミック表示素子、及び将来実用化に向かって多様に研究されている色素増減型太陽電池などには、多種の電解質が使用されており、これらの重要性は日々高まりつつある。

【0003】

最近、最も広く使用されている電解質は、リチウム塩のようにイオン化可能な塩をエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、ブチロラクトン(GBL)、N,Nジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解させた非水系電解液である。

10

【0004】

ところが、このような非水系電解液に使用される有機溶媒は、粘度が低く漏れ易いだけでなく、揮発性が非常に強く蒸発する恐れがある。また、発火性も強い。それ故に、それを備えた電気化学素子は耐久性及び安定性に問題がある。

【0005】

このような問題点を解決するため、イミダゾリウム系列またはアンモニウム系列のイオン性液体をリチウム二次電池の電解質として使用する方法が提案された。しかし、このようなイオン性液体は、負極でリチウムイオンより高い電圧で還元されるか、リチウムイオンとともにイミダゾリウムまたはアンモニウム陽イオンが負極に挿入され、かえって電池性能が劣化するという問題がある。

20

【0006】

一方、特許文献1、特許文献2などには、電解質としてアセトアミド、尿素、メチル尿素、カプロラクタム、バレロラクタム、トリフルオロアセトアミド、カーバメート、ホルムアミドなど所定化学式で表されるアミド化合物とリチウム塩との共融混合物が開示されている。このような共融混合物は、比較的広い電気化学窓(electrochemical window)の他、高い熱的及び化学的安定性を示すため、従来の有機溶媒の使用による電解液の蒸発、発火などの問題点が解決される。

【0007】

このようなことから、電解質として有用な様々な共融混合物の開発が加速化されている。特に、多様な電気化学的特性が求められる電気化学素子に適用できるように、より高い高温安定性と低い電気化学窓の下限値を有する共融混合物電解質に対する要求が増加している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】韓国特許登録10-751203号公報

【特許文献2】韓国特許公開10-2007-85575号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高い熱的及び化学的安定性を示す新規な共融混合物を含む電解質、及びそれを備えた電気化学素子を提供することをその目的とする。

【0010】

また、本発明は、より高い高温安定性を有しながらも低い電気化学窓の下限値を示す共融混合物を含む電解質、及びそれを備えた電気化学素子を提供することを他の目的とする。

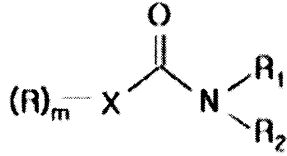
【課題を解決するための手段】

【0011】

50

上記の課題を達成するため、本発明の電解質は (a) 下記化学式 1 または下記化学式 2 で表されるアルコキシアルキル基含有アミド化合物と、(b) イオン化可能ナリチウム塩とで構成された共融混合物 (e u t e c t i c m i x t u r e) を含む。

【化 1】



[化学式 1]

10

【 0 0 1 2 】

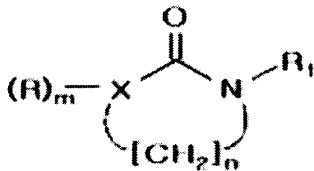
化学式 1 において、

R、R₁ 及び R₂ は、相互独立して水素、ハロゲン、または、炭素数が 1 から 20 であるアルキル基、アルキルアミン基、アルケニル基及びアリール基からなる群より選択されたいずれか 1 つであるが、そのうち少なくとも 1 つは C H₃ (C H₂)^p O (C H₂)^q で表されるアルコキシアルキル基であって、p は 0 から 8 の整数であり、q は 1 から 8 の整数であり、

X は炭素、珪素、酸素、窒素、リン、硫黄及び水素からなる群より選択されたいずれか 1 つであって、i) X が水素であれば m は 0 であり、ii) X が酸素または硫黄であれば m は 1 であり、iii) X が窒素またはリンであれば m は 2 であり、iv) X が炭素または珪素

20

【化 2】



[化学式 2]

【 0 0 1 3 】

30

化学式 2 において、

R 及び R₁ は、相互独立して水素、または、炭素数が 1 から 20 であるアルキル基、アルキルアミン基、アルケニル基、アリール基及びアリル基からなる群より選択されたいずれか 1 つであるが、そのうち少なくとも 1 つは C H₃ (C H₂)^p O (C H₂)^q で表されるアルコキシアルキル基であって、p は 0 から 8 の整数であり、q は 1 から 8 の整数であり、

X は炭素、珪素、酸素、窒素、リン及び硫黄からなる群より選択されたいずれか 1 つであって、i) X が酸素または硫黄であれば m は 0 であり、ii) X が窒素またはリンであれば m は 1 であり、iii) X が炭素または珪素であれば m は 2 であり、n は 1 から 10 の整数である。

40

【 0 0 1 4 】

本発明の電解質において、前記アルコキシアルキル基含有アミド化合物としては、N メトキシエチルメチルカーバメート、N メトキシエチル N メチルメチルカーバメート、N メトキシメチル N メチルメチルカーバメート、N, N ジメチルメトキシエチルカーバメート、N メチル N メトキシエチルメトキシエチルカーバメート、N メチル N メトキシエチルメトキシエチルカーバメート、N メトキシエチルカプロラクタム、N メトキシエチルオキサゾリジノンなどが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の電解質において、前記リチウム塩の陰イオンとしては、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、(CF₃

50

$(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ などが挙げられる。

【0016】

本発明の電解質において、前記共融混合物のアルコキシアルキル基含有アミド化合物とリチウム塩とのモル比が1から8：1であることが望ましい。

【0017】

上記のような本発明の電解質は、リチウム二次電池のような電気化学素子に有用に使用され得る。

【発明の効果】

【0018】

本発明による電解質は、次のような効果を奏する。

【0019】

第一、本発明の電解質に含まれた新規な共融混合物は、優れた熱的安定性と化学的安定性など共融混合物の固有特性を示すため、従来の有機溶媒の使用による電解液の蒸発、発火、副反応などの問題点が大幅に改善される。

【0020】

第二、本発明の電解質に含まれた共融混合物は、より低い電気化学窓の下限値を示すため、多様な電気化学的特性が求められる電気化学素子の電解質として有用に使用することができる。

【0021】

第三、本発明の電解質に含まれた共融混合物は、より優れた高温安定性を示すため、電気化学素子の高温安全性の向上に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】コイン型二次電池の断面図である。

【図2】実施例5及び比較例4による二次電池の充放電効率を測定したグラフである。

【発明を実施するための形態】

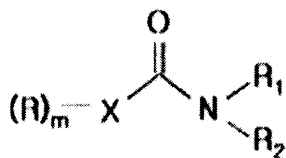
【0023】

以下、本発明について詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ずしも意味及び概念で解釈されねばならない。

【0024】

本発明の電解質は、(a)下記化学式1または下記化学式2で表されるアルコキシアルキル基含有アミド化合物と、(b)イオン化可能なリチウム塩とで構成された共融混合物を含む。

【化3】



[化学式1]

【0025】

化学式1において、

R、R₁及びR₂は、相互独立して水素、ハロゲン、または、炭素数が1から20であ

10

20

30

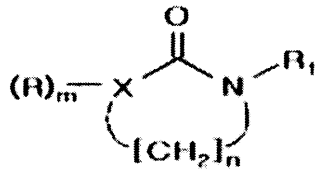
40

50

るアルキル基、アルキルアミン基、アルケニル基及びアリアル基からなる群より選択されたいずれか1つであるが、そのうち少なくとも1つは CH_3 、 $(\text{CH}_2)_p$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_q$ で表されるアルコキシアルキル基であって、 p は0から8の整数であり、 q は1から8の整数であり、

X は、炭素、珪素、酸素、窒素、リン、硫黄及び水素からなる群より選択されたいずれか1つであって、i) X が水素であれば m は0であり、ii) X が酸素または硫黄であれば m は1であり、iii) X が窒素またはリンであれば m は2であり、iv) X が炭素または珪素であれば m は3である。

【化4】



【化学式2】

【0026】

化学式2において、

R 及び R_1 は、相互独立して水素、または、炭素数が1から20であるアルキル基、アルキルアミン基、アルケニル基、アリアル基及びアリル基からなる群より選択されたいずれか1つであるが、そのうち少なくとも1つは CH_3 、 $(\text{CH}_2)_p$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_q$ で表されるアルコキシアルキル基であって、 p は0から8の整数であり、 q は1から8の整数であり、

X は炭素、珪素、酸素、窒素、リン及び硫黄からなる群より選択されたいずれか1つであって、i) X が酸素または硫黄であれば m は0であり、ii) X が窒素またはリンであれば m は1であり、iii) X が炭素または珪素であれば m は2であり、

n は1から10の整数である。

【0027】

電気化学素子は、使用中に多くの熱を発生するか又は高温に頻繁に露出するため、高温における安定性が非常に重要な要素である。

【0028】

本発明等は、上述した構造のアルコキシアルキル基含有アミド化合物を用いてリチウム塩との共融混合物を形成した。得られた共融混合物は、従来の非水電解液有機溶媒とは違って共融混合物特有の高い熱的及び化学的安定性を示し、これは従来開示されたメチルカーバメートなどのアミド系化合物とリチウム塩との共融混合物より高い高温安定性を示す。また、本発明のアルコキシアルキル基含有アミド化合物とリチウム塩との共融混合物は、低い電気化学窓の下限値を示す。これにより、本発明のアルコキシアルキル基含有アミド化合物とリチウム塩との共融混合物は、電気化学素子の高温安定性の向上に寄与するだけでなく、多様な負極材を適用した電気化学素子の電解質として有用に使用することができる。

【0029】

本発明の電解質において、共融混合物を構成するアルコキシアルキル基含有アミド化合物としては、 N -メトキシエチルメチルカーバメート、 N -メトキシエチル- N -メチルメチルカーバメート、 N -メトキシメチル- N -メチルメチルカーバメート、 N,N -ジメチルメトキシエチルカーバメート、 N -メチル- N -メトキシエチルメトキシエチルカーバメート、 N,N -ジメチルメトキシエチルカーバメート、 N -メトキシエチルカプロラクタム、 N -メトキシエチルオキサゾリジノンなどが挙げられる。

【0030】

また、本発明の電解質において、上述したアルコキシアルキル基含有アミド化合物とともに共融混合物を構成するリチウム塩は、イオン化可能なリチウム塩であって $\text{Li}^+ \text{X}^-$

10

20

30

40

50

で表される。このようなリチウム塩の陰イオンとしては、特に制限されないが、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ などが挙げられる。

【0031】

本発明による電解質の共融混合物の溶融温度は、化学式1のR、 R_1 、Xなどによって変化し得るが、常温(25℃)で共融混合物が液体状態で存在することが望ましい。また、共融混合物の粘度に特に制限はないが、200cP以下であることが電気化学素子への適用に最も望ましい。

10

【0032】

本発明による電解質の共融混合物は、当業界に周知の常法によって製造することができる。例えば、上述したアルコキシアルキル基含有アミド化合物とリチウム塩とを常温で混合した後、70℃以下の適切な温度で反応させた後、精製して製造することができる。このとき、製造された共融混合物のアルコキシアルキル基含有アミド化合物とリチウム塩とのモル比は、望ましくは1から8:1、さらに望ましくは2から6:1である。

【0033】

本発明の電解質は、リチウムイオンをそれ自体に含む共融混合物を含むため、リチウム二次電池に適用する場合にもリチウム塩を別途に添加しなくても良いが、リチウム塩のような塩を、例えば0から1Mの濃度でさらに含むこともできる。電解質にリチウム塩をさらに添加するとき、電解質に対する溶解性を向上させるために、共融混合物を構成するリチウム塩の陰イオンと同じ陰イオンを有するリチウム塩を使用することが望ましい。

20

【0034】

また、本発明の電解質は、本発明の目的から逸脱しない限度内で多種の添加剤や有機溶媒をさらに含む得ることは言うまでもない。

【0035】

本発明の電解質は、例えば液体電解質、ポリマー自体でなる固体状またはゲル状ポリマー電解質など、電解質の形態にかかわらず全て使用し得る。本発明の電解質として液体電解質を使用する場合、上述した共融混合物を単独で使用するか、または、塩、有機溶媒、添加剤などをさらに添加して使用することができる。一方、本発明の電解質がポリマー電解質である場合、共融混合物と、重合反応によってポリマーを形成し得るモノマーを含む前駆体溶液との重合によって形成されるゲル状のポリマー電解質として、または共融混合物が固体状またはゲル状のポリマーに含浸された形態のポリマー電解質として製造し得る。

30

【0036】

(1) まず、前駆体溶液の重合反応によって製造されたゲル状のポリマー電解質について説明する。

【0037】

本発明の一態様によるゲル状のポリマー電解質は、(i) 上述した化学式1または化学式2で表されるアルコキシアルキル基含有アミド化合物とイオン化可能なりチウム塩とで構成された共融混合物と、(ii) 重合反応によってポリマーを形成し得るモノマーを含む前駆体溶液とを重合させて形成することができる。

40

【0038】

モノマーは、重合反応の進行に伴って共融混合物とともにゲルポリマーを形成し得る全種のモノマーを使用でき、非制限的な例としてはビニルモノマーが挙げられる。ビニルモノマーは共融混合物と混合されてゲルポリマーを形成する場合、重合が非常に簡単であるという長所がある。

【0039】

50

使用し得るビニルモノマーの非制限的な例としては、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、メタクリロニトリル、メチルスチレン、ビニルエステル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、テトラフルオロエチレン、ビニルアセテート、メチルビニルケトン、エチレン、スチレン、パラメトキシスチレン、パラシアノスチレンなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたはこれらを2種以上混合して使用し得る。

【0040】

前駆体溶液は、通常の重合開始剤または光開始剤をさらに含むことができる。開始剤は、熱や紫外線によって分解されてラジカルを形成し、フリーラジカル重合によってモノマーと反応してゲルポリマー電解質を形成する。また、開始剤を使用しなくても、モノマーを重合することもできる。一般に、フリーラジカル重合は、反応性の強い一時的な分子または活性点が形成される開始反応、活性鎖の末端にモノマーが付け加えられ、鎖の末端に活性点が再び形成される成長反応、活性点を他の分子に移動させる鎖移動反応、活性鎖の中心が破壊される停止反応の過程を経る。

10

【0041】

使用し得る熱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、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、クミルヒドロペルオキシド、ヒドロゲンペルオキシドなどの有機過酸化物類やヒドロ過酸化物類、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(アゾビス(イソブチロニトリル))、AMVN(アゾビスジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物類、アルキル化銀類のような有機金属などがある。また、紫外線のような光によってラジカルを形成する光開始剤の非制限的な例としては、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン(DEAP)、1 フェニル 2 ヒドロキシ 2 メチルプロパノン(HMPP)、1 ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アミノアセトフェノン、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、チオキサントン、2 エチルアントラキノン(2 ETAQ)などが挙げられる。

20

【0042】

上述した成分の外に、本発明によるゲルポリマー電解質の前駆体溶液は当業界に周知のその他添加剤などを選択的に含み得る。

30

【0043】

上述した前駆体溶液を用いて当業界に周知の常法によってゲルポリマー電解質を形成する。このとき、電気化学素子の内部で In Situ 重合反応によってゲルポリマー電解質を製造することが望ましい。In Situ 重合反応は熱または紫外線を照射することで行われる。前駆体溶液内の共融混合物とモノマーとの含量比は、0.5 ~ 0.95 : 0.05 ~ 0.5 で調節することが望ましい。ゲルポリマーの重合程度は、反応因子である重合時間、重合温度または光照射量によって調節できるため、電解質が漏れず、かつ、ポリマーが過重合されて体積が収縮されることのない程度に調節する。

【0044】

(2) 本発明による共融混合物を含むポリマー電解質の他の製造方法として、共融混合物を予め形成した固体状ポリマーまたはゲル状ポリマーに注入し、共融混合物がポリマーに含浸された形態で製造することができる。

40

【0045】

使用し得るポリマーの非制限的な例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリビニリデンジフルオリド、ポリビニルクロライド、ポリエチレンオキサイド、ポリヒドロキシエチルメタクリレートなどをそれぞれ単独でまたはこれらを2種以上混合して使用し得るが、これに限定されることはない。この方法は上述した In Situ 方法に比べ、製造工程を単純化することができる。

【0046】

(3) 本発明による共融混合物を含むポリマー電解質のさらに他の製造方法としては、ポ

50

リマーと共融混合物とを溶媒に溶解させた後、溶媒を除去することでポリマー電解質を形成する方法がある。このとき、共融混合物はポリマーマトリクスの内部に含まれた形態になる。

【0047】

使用し得る溶媒に特に制限はなく、非制限的な例としては、トルエン、アセトン、アセトニトリル、THFなどがある。また、溶媒を除去する方法にも特に制限がなく、熱を加えるなどの常法を用いることができる。

【0048】

本発明による共融混合物を含む電解質は、使用目的に合わせて多様な電気化学的特性が求められる当業界に周知の通常の電気化学素子 (electrochemical device) に適用することができる。

10

【0049】

前記電気化学素子の非制限的な例としては、全種の一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池、エレクトロクロミック素子、電解コンデンサまたはキャパシターなどがあり、その具体例としてはリチウム二次電池、電気二重層キャパシター、色素増減型太陽電池、エレクトロクロミック素子などがある。

【実施例】

【0050】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形でき、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を持つ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。

20

【0051】

実施例 1

N-メトキシエチル-N-メチルピロリドン 5.8g と LiPF₆ 2g を丸底フラスコに入れて窒素雰囲気下で2時間に亘って徐々に攪拌させ、所望の共融混合物 7.8g を得た。

【0052】

実施例 2

N-メトキシエチルピロリドン 5.2g と LiPF₆ 2g を丸底フラスコに入れて窒素雰囲気下で2時間に亘って徐々に攪拌させ、所望の共融混合物 7.2g を得た。

30

【0053】

実施例 3

N-メトキシエチル-N-メチルピロリドン 7.5g と LiPF₆ 2g を丸底フラスコに入れて窒素雰囲気下で2時間に亘って徐々に攪拌させ、所望の共融混合物 12g を得た。

【0054】

実施例 4

N-メトキシエチルピロリドン 5.3g と LiPF₆ 2g を丸底フラスコに入れて窒素雰囲気下で2時間に亘って徐々に攪拌させ、所望の共融混合物 7.3g を得た。

40

【0055】

比較例 1

精製されたピロリドン 4.7g と LiTFSI 6g を丸底フラスコに入れて常温の窒素雰囲気下で2時間に亘って徐々に攪拌させ、共融混合物 10.7g を得た。

【0056】

比較例 2

精製されたアセトアミド 3.8g と LiTFSI 6g を丸底フラスコに入れて窒素雰囲気下で2時間に亘って徐々に攪拌させ、共融混合物 9.8g を得た。

【0057】

50

比較例 3

オキサゾリジノン 5.3 g と LiPF_6 2 g を丸底フラスコに入れて窒素雰囲気下で 2 時間に亘って徐々に攪拌させ、共融混合物 7.3 g を得た。

【0058】

上述した実施例及び比較例で製造した共融混合物の物性を評価するため、以下のようなテストを行った。

【0059】

試料としては、化学式 1 に対応するアミド化合物を構成成分とする実施例 1 の共融混合物及び比較例 1 及び比較例 2 の共融混合物を使用した。このとき、使用した共融混合物の比率は、アミド化合物と塩との比が全て 3 : 1 であった。粘度は RS 150 粘度計を使用して 25 で測定し、伝導度は InoLab 740 を使用して測定した。その結果は、下記表 1 に示した。表 1 の結果を参照すれば、アルコキシアルキル基を含むアミド化合物を構成成分とする実施例 1 の共融混合物の還元安定性が向上したことが分かる。

【表 1】

[表 1]

	粘度	伝導度	電位窓
実施例 1	82	1.2	0.45~4.5
比較例 1	62	1.7	0.6~4.7
比較例 2	100	1.1	0.7~4.9

【0060】

また、化学式 2 に対応するアミド化合物を構成成分とする実施例 4 の共融混合物及び比較例 3 の共融混合物に対して電位窓を測定し、その結果を下記表 2 に示した。表 2 の結果を参照すれば、アルコキシアルキル基を含むアミド化合物を構成成分とする実施例 3 の共融混合物の還元安定性が向上したことが分かる。

【表 2】

[表 2]

	電位窓
実施例 4	0.8~4.7
比較例 3	1.1~4.8

【0061】

電池の製造実施例 5

(正極製造)

正極活物質として LiCoO_2 、導電材として人造黒鉛、バインダーとしてポリビニリデンフルオライドを 94 : 3 : 3 の重量比で混合し、得られた混合物に N-メチルピロリドンを加えてスラリーを製造した。製造したスラリーをアルミニウムホイルに塗布し、130 で 2 時間乾燥して正極を製造した。

【0062】

(負極製造)

負極活物質、導電材として人造黒鉛、バインダーを 94 : 3 : 3 の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを加えてスラリーを製造した。製造したスラリーを銅ホイルに塗布し、130 で 2 時間乾燥して負極を製造した。

【0063】

(二次電池の組立て)

上記のようにして製造した正極及び負極を 1 cm^2 用意し、その間にセパレーターを介在させた。それに実施例 1 で製造した共融混合物を注入し、図 1 のように二次電池を完成した。図 1 において、参照番号 1 は正極、2 は負極、3 はセパレーターと電解質、4 はスプーサ、5 はコイン缶容器、6 はコイン缶蓋、7 は封止用ゴムを示す。

【0064】

実施例 6

上記のようにして製造した正極と負極との間にセパレーターを介在させた商業用パウチ型電池に、実施例 1 で製造した共融混合物 2.3 g を注入して二次電池を製作した。

【0065】

比較例 4

電解質として実施例 1 の共融混合物の代わりにエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 2 の体積比を有する 1 M LiPF_6 溶液を使用したことを除き、実施例 5 と同じ方法で二次電池を製造した。

【0066】

比較例 5

電解質として実施例 1 の共融混合物の代わりに比較例 1 の共融混合物を使用したことを除き、実施例 6 と同じ方法で二次電池を製造した。

【0067】

二次電池の常温性能評価

上記のような方法によって製造した実施例 5 及び比較例 4 の二次電池を 0.5 mA cm^{-2} でそれぞれ充放電し、サイクルによる放電容量及び充放電効率を測定した。実験の結果、通常のカーボネート系溶媒を含む電解質を使用した比較例 4 の電池及び本発明の共融混合物を電解質として使用した実施例 5 の電池は、図 2 に示したように、全て 30 回目サイクル以後に 90% 以上の放電容量及び 99% の充放電効率を示した。図 2 において実線は実施例 5 を、点線は比較例 4 を示す。このことから、本発明の共融混合物電解質は常温で従来商業化された液体電解質と対等な性能を発揮できることが分かった。

【0068】

二次電池の高温放置実験

上記のような方法で製造した実施例 6 及び比較例 5 のパウチ型二次電池を 4.2 V まで充電した後、90 °C で 4 時間放置し、電池の厚さ変化を測定した。実験の結果は表 3 に示した。

【表 3】

[表 3]

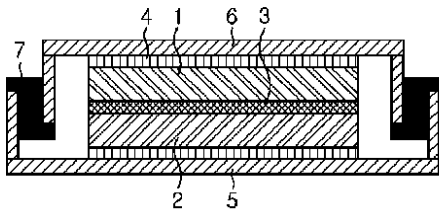
	放置前厚さ (mm)	放置後厚さ (mm)	増加量 (%)
実施例 6	3.86	3.90	1.0%
比較例 5	3.85	4.43	15.0%

【0069】

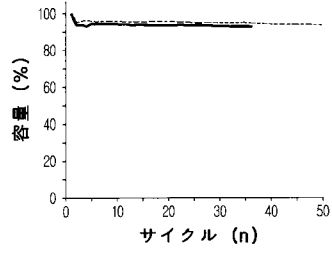
表 3 を参照すれば、本発明の共融混合物を使用した実施例 6 の電池は、従来の共融混合物を使用した比較例 5 の電池より優れた高温安定性を示すことが分かる。

【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 G 11/56 (2013.01)		H 0 1 G 9/20 1 0 7
H 0 1 G 11/58 (2013.01)		H 0 1 G 11/56
H 0 1 G 9/035 (2006.01)		H 0 1 G 11/58
		H 0 1 G 9/02 3 1 1

- (72)発明者 パク、ジ ウォン
大韓民国テジョン、ユソン グ、ドリヨン ドン、エルジー、ケミカル、エンプロイー、アパート、3 - 1 0 5
- (72)発明者 リー、ビョン ベ
大韓民国チュンチョンナム ド、チョナン シ、ソンジョン、1 ドン、7 4 0 - 5
- (72)発明者 オー、ジェ、スン
大韓民国ソウル特別市、ガンナム グ、スソ ドン、サムスン、アパート、1 0 3 - 1 3 0 2
- (72)発明者 チェ、シン ジュン
大韓民国ジョンブク、イクサン シ、シン ドン、7 4 4 - 4 3
- (72)発明者 パク、ジェ ドック
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、チョング、ナレ、アパート、1 0 6 - 1 2 0 3
- (72)発明者 キム、ドン ス
大韓民国テジョン、ジュン グ、ムンワ、1 ドン、セントラル、パーク、2、ダンジ、アパート、2 0 9 - 4 0 1
- (72)発明者 リー、ヒョ ジン
大韓民国テジョン、ユソン グ、ドリヨン ドン、シン、ヨンリップ、エルジー、ケミカル、エンプロイー、アパート、1 0 1

審査官 吉田 安子

- (56)参考文献 特開2000 - 3 4 8 7 6 0 (J P , A)
国際公開第2007 / 0 2 1 1 5 1 (W O , A 1)
国際公開第2007 / 0 4 9 9 2 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9
H 0 1 G 9 / 0 3 5
H 0 1 G 9 / 2 0
H 0 1 G 1 1 / 5 6
H 0 1 G 1 1 / 5 8