

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7141142号
(P7141142)

(45)発行日 令和4年9月22日(2022.9.22)

(24)登録日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(51)Int. Cl.

F I

<i>H O 1 M</i>	<i>10/0564</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/0564</i>	
<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	
<i>H O 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H O 1 B</i>	<i>1/06</i>	A
<i>H O 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H O 1 B</i>	<i>13/00</i>	Z
<i>C O 7 D</i>	<i>333/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C O 7 D</i>	<i>333/46</i>	

請求項の数 19 (全 55 頁)

(21)出願番号	特願2020-556938(P2020-556938)	(73)特許権者	518453545
(86)(22)出願日	平成31年4月16日(2019.4.16)		漢陽大学校エリカ産学協力団
(65)公表番号	特表2021-521597(P2021-521597A)		INDUSTRY-UNIVERSITY
(43)公表日	令和3年8月26日(2021.8.26)		COOPERATION FOUNDA
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/004596		TION HANYANG UNIVER
(87)国際公開番号	W02019/203549		SITY ERICA CAMPUS
(87)国際公開日	令和1年10月24日(2019.10.24)		大韓民国 15588 ギョンギド アン
審査請求日	令和2年12月14日(2020.12.14)		サンシ サンロググ ハンヤンデハクロ
(31)優先権主張番号	10-2018-0043850		55
(32)優先日	平成30年4月16日(2018.4.16)	(74)代理人	100121728
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		弁理士 井関 勝守
(31)優先権主張番号	10-2018-0043847	(74)代理人	100165803
(32)優先日	平成30年4月16日(2018.4.16)		弁理士 金子 修平
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100170900
			弁理士 大西 渉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電解質、その製造方法、及びこれを含む自家発電二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

チオフェニウム(Thiophenium)又はチアゾリウム(Thiazolium)のうちのいずれか1つを含む陽イオンとフルオロハイドロジェネート(Fluorohydrogenate)を含む陰イオンとが結合された化合物を含む、固体電解質。

【請求項2】

前記陽イオンは、チオフェニウムであり、前記化合物は、前記チオフェニウムの硫黄元素と結合したアルキル基を含み、前記アルキル基は、メチル基(Methyl)、エチル基(Ethyl)、プロピル基(Propyl)、又はブチル基(Butyl)のうちのいずれか1つを含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項3】

前記陽イオンは、チオフェニウムであり、前記化合物は、前記アルキル基の鎖が長くなるほど、イオン伝導度が低下することを含む、請求項2に記載の固体電解質。

【請求項4】

前記陽イオンは、チオフェニウムであり、前記化合物は、前記チオフェニウムの硫黄元素と結合したメチル基を含み、

10

20

示差走査熱量法（DSC）に基づいた温度によるヒートフロー（heat flow）スペクトルで、28～90℃の温度範囲で第1結晶相を有し、22～28℃の温度範囲で第2結晶相を有する

ことを含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項5】

前記陽イオンは、チオフェニウムであり、

リチウム塩をさらに含み、かつ、

前記化合物の単位胞（unit cell）は、斜方晶系（orthorhombic）の結晶構造を有し、

前記結晶構造の頂点及び面の中心に、前記陽イオンが提供され、

10

前記結晶構造の隅の中心に、前記陰イオンが提供され、

前記結晶構造の侵入型サイト（interstitial sites）に、前記リチウム塩が任意的に提供される

ことを含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項6】

前記リチウム塩の濃度が増加するほど、イオン伝導度が上昇することを、請求項5に記載の固体電解質。

【請求項7】

前記陽イオンは、チオフェニウムであり、

前記チオフェニウムの硫黄元素と結合したメチル基が提供され、

20

示差走査熱量法に基づいた温度によるヒートフロースペクトルで、28～70℃の温度範囲で結晶相を有する

ことを含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項8】

前記陽イオンは、チオフェニウムであり、

外力が印加される場合、前記陽イオン及び前記陰イオンが変位（displacement）を有し、前記化合物が圧電特性を有する

ことを含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項9】

正極；

30

負極；及び

前記正極と前記負極との間に位置する電解質

を含み、かつ、

前記電解質は、請求項8に従う前記化合物、及びリチウム塩を含む、自家発電二次電池。

【請求項10】

前記陽イオンは、チアゾリウムであり、

前記化合物は、前記チアゾリウムの窒素元素と結合したアルキル基を含み、

前記アルキル基は、メチル基（Methyl）、エチル基（Ethyl）、プロピル基（Propyl）、又はブチル基（Butyl）のうちのいずれか1つを含む、請求項1に記載の固体電解質。

40

【請求項11】

前記陽イオンは、チアゾリウムであり、

前記化合物は、前記チアゾリウムの窒素元素と結合したエチル基を含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項12】

前記陽イオンは、チアゾリウムであり、

リチウム塩をさらに含む、請求項1に記載の固体電解質。

【請求項13】

陽イオンと陰イオンとが結合された化合物を含み、かつ、

前記化合物が結晶相を有しており、

50

前記化合物が結晶相を有する条件は、
 前記陽イオンの分子量が 95 g/mol 以上であり、
 前記陰イオンの分子量が 60 g/mol 超過であり、
 前記陰イオンの水素イオン濃度 (pH) が 3 未満である
 ことを含み、かつ、
 前記化合物の結晶相が柔軟性を有するように、前記化合物の溶融エントロピー (entropy of fusion) が $15 \sim 25 \text{ J/Kmol}$ である
 ことを含む、固体電解質。

【請求項 14】

前記陽イオンは、五角形のヘテロ環化合物 (heterocyclic compound) を含み、かつ、
 前記ヘテロ環化合物は、硫黄、窒素、酸素、又はリンのうちのいずれか 1 つの元素を含む
 、請求項 13 に記載の固体電解質。

【請求項 15】

前記陽イオンがチオフェニウムを含む場合、
 前記陰イオンは、フルオロハイドロジェネート、シアノ (ニトロソ) メタニド (cyanonitroso methanide)、又はテトラゾリジン (Tetrazolidine) のうちのいずれか 1 つを含む、請求項 13 に記載の固体電解質。

【請求項 16】

チオフェニウム塩又はチアゾリウム塩のうちのいずれか 1 つ、及びフルオロハイドロジェネート前駆体を含む混合溶液を用意するステップ；並びに
 前記混合溶液を常温よりも低い温度で反応させて、チオフェニウムとフルオロハイドロジェネートとが結合された化合物、又は、チアゾリウムとフルオロハイドロジェネートとが結合された化合物を製造するステップ
 を含む、固体電解質の製造方法。

【請求項 17】

前記混合溶液を用意するステップは、前記チオフェニウム塩又は前記チアゾリウム塩を製造するステップを含み、かつ、
 前記チオフェニウム塩又は前記チアゾリウム塩を製造するステップは、
 アルキル基前駆体溶液を用意するステップ；
 前記アルキル基前駆体溶液にチオフェン (Thiophene) 又はチアゾリン (Thiazoline) を点滴し、陽イオン原料溶液を製造するステップ；及び
 前記陽イオン原料溶液を反応させて、前記アルキル基を含むチオフェニウム塩又は前記アルキル基を含むチアゾリウム塩を製造するステップ
 を含み、
 前記アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基のうちのいずれか 1 つを含む、請求項 16 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 18】

前記混合溶液を用意するステップは、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造するステップを含み、かつ、
 前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造するステップは、
 フッ酸及び水を含む溶液を攪拌して、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造するステップ
 を含む、請求項 16 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 19】

リチウムフルオロハイドロジェネートを用意するステップ；及び
 請求項 16 に従う化合物と前記リチウムフルオロハイドロジェネートとを混合し、熱処理して、リチウムドーピングされた固体電解質を製造するステップ
 をさらに含み、かつ、
 前記リチウムフルオロハイドロジェネートを用意するステップは、

フッ酸水溶液内にリチウム塩を添加して原料溶液を製造するステップ；及び前記原料溶液を常温よりも低い温度で反応させて、前記リチウムフルオロハイドロジェネートを製造するステップを含む、固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本件出願は、固体電解質及びその製造方法に関し、より詳しくは、陽イオンと陰イオンとが結合された化合物を含む固体電解質、その製造方法、及びこれを含む自家発電二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、二次電池は正極、負極、及び正極と負極との間に提供される電解質から構成される。このような二次電池は、スマートフォンのような携帯用電子装置に使われている。携帯用電子装置の市場の場合、厚さが薄く、柔軟な特性を有するように電子装置が製造されるすう勢である。これによって、二次電池の軽量化及び小型化が要求されている。しかしながら、現在、二次電池の電解質は有機溶媒にリチウム又はナトリウム等のイオンを含む塩が混合された液体系物質が主に使われている。この際、二次電池の使用によって、電解質の有機溶媒が揮発又は漏液されることがあるという問題があり、温度が上昇するにつれてスウェリングされて爆発の危険性も有する。これによって、液体電解質対比安定性が向上した固体電解質の必要性が増大している実状である。この際、一般的な固体電解質は液体電解質対比低いイオン伝導度を有して、これを補完するためにイオン性物質を含む固体電解質に対する研究が進行中である。

20

【0003】

例えば、韓国公開特許第10-2014-0046611号公報（特許出願第10-2012-0111557号）には、ビニル基及びイオン性基を有するイオン性液体単量体、有機電解液、及び末端に少なくとも2つの二重結合を有する架橋剤を含み、かつ前記イオン性基は陽イオンと陰イオンを含むイオン性液体高分子電解質用組成物が提供される。これによれば、電解質漏液の問題を解決し、優れる難燃特性を有するリチウム二次電池が提供できるイオン性液体高分子電解質用組成物の製造方法が開示される。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2014-0046611号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする一技術的課題は、固体電解質及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

40

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、陽イオンと陰イオンとが結合され、結晶相を有する化合物を含む固体電解質及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明が解決しようとする更に他の技術的課題は、高イオン伝導度を有する固体電解質及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

本発明が解決しようとする更に他の技術的課題は、有機圧電物質及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明が解決しようとする更に他の技術的課題は、陽イオンと陰イオンとが結合され、結

50

晶相を有する化合物を含む有機圧電物質及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

本発明が解決しようとする更に他の技術的課題は、高い圧電性能を有する有機圧電物質及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

本件出願が解決しようとする技術的課題は、前述したことに制限されない。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記技術的課題を解決するために、本件出願は、固体電解質を提供する。

【0013】

一実施形態によれば、前記固体電解質は、チオフェニウム (Thiophenium) を含む陽イオン、及びフルオロハイドロジェネート (Fluorohydrogenate) を含む陰イオンが結合された化合物を含むことができる。

【0014】

一実施形態によれば、前記化合物は、前記チオフェニウムの硫黄元素と結合されたアルキル基を含み、前記アルキル基は、メチル基 (Methyl)、エチル基 (Ethyl)、プロピル基 (Propyl)、又はブチル基 (Butyl) のうち、いずれか1つを含むことができる。

【0015】

一実施形態によれば、前記化合物は、前記アルキル基の鎖が長くなるほど、イオン伝導度が低下し得る。

【0016】

一実施形態によれば、前記化合物は、前記チオフェニウムの硫黄元素と結合されたメチル基を含み、示差走査熱量法 (DSC) に基づいた温度によるヒートフロー (heat flow) スペクトルで、28～90℃の温度範囲で第1結晶相を有し、22～28℃の温度範囲で第2結晶相を有することができる。

【0017】

一実施形態によれば、前記固体電解質は、リチウム塩をさらに含み、かつ前記化合物の単位胞 (unit cell) は斜方晶系 (orthorhombic) の結晶構造を有し、前記結晶構造の頂点及び面の中心に前記陽イオンが提供され、前記結晶構造の隅の中心に前記陰イオンが提供され、前記結晶構造の侵入型サイト (interstitial sites) に前記リチウム塩が任意に提供され得る。

【0018】

一実施形態によれば、前記リチウム塩の濃度が増加するほど、前記固体電解質のイオン伝導度を増加できる。

【0019】

一実施形態によれば、前記チオフェニウムの硫黄元素と結合されたメチル基が提供され、示差走査熱量法に基づいた温度によるヒートフロースペクトルで、28～70℃の温度範囲で結晶相を有することができる。

【0020】

一実施形態によれば、外力が印加される場合、前記陽イオン及び前記陰イオンが変位 (displacement) を有して、前記化合物は圧電特性を有することができる。

【0021】

技術的課題を解決するために、本件出願は、自家発電二次電池を提供する。

【0022】

一実施形態によれば、前記自家発電二次電池は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に位置する電解質を含み、かつ前記電解質は前述した実施形態に従う前記化合物、及びリチウム塩を含むことができる。

【0023】

前記技術的課題を解決するために、本件出願は、固体電解質を提供する。

10

20

30

40

50

【0024】

一実施形態によれば、前記固体電解質は、チアゾリウム (Thiazolium) を含む陽イオン、及びフルオロハイドロジェネート (Fluorohydrogenate) を含む陰イオンが結合された化合物を含むことができる。

【0025】

一実施形態によれば、前記化合物は、前記チアゾリウムの窒素元素と結合されたアルキル基を含み、前記アルキル基は、メチル基 (Methyl)、エチル基 (Ethyl)、プロピル基 (Propyl)、又はブチル基 (Butyl) のうち、いずれか1つを含むことができる。

【0026】

一実施形態によれば、前記化合物は、前記チアゾリウムの窒素元素と結合されたエチル基を含むことができる。

10

【0027】

一実施形態によれば、前記固体電解質は、リチウム塩をさらに含むことができる。

【0028】

前記技術的課題を解決するために、本件出願は、固体電解質を提供する。

【0029】

一実施形態によれば、前記固体電解質は、陽イオン及び陰イオンが結合された化合物を含み、かつ前記化合物が結晶相を有する条件を満たす範囲で最大イオン伝導度を有するように、前記陽イオン及び前記陰イオンが選択されることを含み得る。

20

【0030】

一実施形態によれば、前記化合物が結晶相を有する条件は、前記陽イオンの分子量が 95 g/mol 以上であり、前記陰イオンの分子量が 60 g/mol 超過であり、前記陰イオンの水素イオン濃度 (pH) が3未満であることを含み、かつ前記化合物の結晶相が柔軟性を有するように、前記化合物の溶融エントロピー (entropy of fusion) が $15 \sim 25 \text{ J/Kmol}$ であることを含み得る。

【0031】

一実施形態によれば、前記陽イオンは、五角形のヘテロ環化合物 (heterocyclic compound) を含み、かつ前記ヘテロ環化合物は、硫黄、窒素、酸素、又はリンのうち、いずれか1つの元素を含むことができる。

30

【0032】

一実施形態によれば、前記陽イオンがチオフエニウムを含む場合、前記陰イオンは、フルオロハイドロジェネート、シアノ (ニトロロソ) メタニド (cyano (nitroso) methanide)、又はテトラゾリジン (Tetrazoline) のうち、いずれか1つを含むことができる。

【0033】

前記技術的課題を解決するために、本件出願は、固体電解質の製造方法を提供する。

【0034】

一実施形態によれば、前記固体電解質の製造方法は、チオフエニウム塩又はチアゾリウム塩のうちのいずれか1つ、及びフルオロハイドロジェネート前駆体を含む混合溶液を用意するステップ、及び前記混合溶液を常温よりも低い温度で反応させて、チオフエニウム及びフルオロハイドロジェネートが結合された化合物、又はチアゾリウム及びフルオロハイドロジェネートが結合された化合物を製造するステップを含むことができる。

40

【0035】

一実施形態によれば、前記混合溶液を用意するステップは、前記チオフエニウム塩又は前記チアゾリウム塩を製造するステップを含み、かつ前記チオフエニウム塩又は前記チアゾリウム塩を製造するステップは、アルキル基前駆体溶液を用意するステップ、前記アルキル基前駆体溶液にチオフエン (Thiophene) 又はチアゾリン (Thiazoline) を点滴して陽イオン原料溶液を製造するステップ、及び前記陽イオン原料溶液を反応させて、前記アルキル基を含むチオフエニウム塩又はチアゾリウム塩を製造するステッ

50

プを含み、前記アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基のうち、いずれか1つを含むことができる。

【0036】

一実施形態によれば、前記混合溶液を用意するステップは、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造するステップを含み、かつ、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造するステップは、フッ酸及び水を含む溶液を攪拌して、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造するステップを含むことができる。

【0037】

一実施形態によれば、前記固体電解質の製造方法は、リチウムフルオロハイドロジェネートを用意するステップ、及び前述した実施形態に従う化合物及び前記リチウムフルオロハイドロジェネートを混合し、熱処理して、リチウムドーピングされた固体電解質を製造するステップをさらに含み、かつ前記リチウムフルオロハイドロジェネートを用意するステップは、フッ酸水溶液内にリチウム塩を添加して原料溶液を製造するステップ、及び前記原料溶液を常温よりも低い温度で反応させて、前記リチウムフルオロハイドロジェネートを製造するステップを含むことができる。

10

【発明の効果】

【0038】

本発明の実施形態に従う固体電解質は、チオフェニウムを含む陽イオン、及びフルオロハイドロジェネートを含む陰イオンが結合された化合物を含むことができる。

【0039】

また、前記固体電解質は、前記化合物及びリチウム塩を含むことができる。この際、前記化合物の単位胞は、斜方晶系の結晶構造を有し、かつ前記結晶構造の頂点及び面の中心に前記チオフェニウムが提供され、前記結晶構造の隅の中心に前記フルオロジェネートが提供され得る。これによって、前記固体電解質は、前記結晶構造の侵入型サイトに前記リチウム塩を任意的に提供できる。

20

【0040】

前述したことによって、前記リチウム塩は、前記結晶構造内を容易に移動することができる。これによって、前記固体電解質は、前記リチウム塩の濃度が増加するほどイオン伝導度を高めることができる。

【0041】

また、前述したことによって、前記固体電解質は、リチウムが豊富な相を形成できる。この際、前記リチウムが豊富な相は、相対的に低い溶融点を有することができる。言い換えると、前記固体電解質は前記化合物よりも低い溶融点を有し、これによって、前記固体電解質の溶融エントロピーを減少できる。

30

【0042】

したがって、前記固体電解質は、前記陽イオン及び前記陰イオンが結合された前記化合物を含み、かつ、結晶相を有し、高いイオン伝導度を有することができる。これによって、前記固体電解質は、二次電池の電解質に容易に提供され得る。

【0043】

前記チオフェニウムを含む前記陽イオン、及び前記フルオロハイドロジェネートを含む前記陰イオンが結合された前記化合物は、有機圧電物質であり得る。この際、前記有機圧電物質は、結晶構造を有することができる。前記有機圧電物質に外力が印加される場合、前記結晶構造の単位胞内の前記陽イオン及び前記陰イオンが変位 (displacement) を有することができ、これによって、前記有機圧電物質は圧電特性を有することができる。

40

【0044】

前記有機圧電物質は、 $15 \sim 35 \text{ J/Kmol}$ の溶融エントロピーを有することができる。これによって、前記有機圧電物質の結晶構造は、柔軟性 (softness) を有することができる。また、前記有機圧電物質は、多数の微小結晶で構成された多結晶体であり得る。これによって、前記有機圧電物質は、自発的なイオン分極現象により圧電特性を有

50

することができる。この際、前記有機圧電物質は、常温で 109 pC/N の高い圧電係数を有することができる。また、前記有機圧電物質は、常温～常温よりも低い温度で製造され得る。

【0045】

これによって、前記有機圧電物質は、従来の無機圧電物質に比べて低い工程温度を有し、相対的に低い電圧に分極処理して製造され得る。これによって、前記有機圧電物質の製造工程にかかる時間及び費用を低減できる。また、従来の圧電物質に比べて高い圧電係数を有して、前記有機圧電物質は、自家発電二次電池、圧電センサ、圧電アクチュエータ等の多様な電子素子で容易に使用され得る。

【0046】

また、本発明の実施形態によれば、前記固体電解質は、チアゾリウムを含む陽イオン、及びフルオロハイドロジェネートを含む陰イオンが結合された化合物を含むことができる。また、前記固体電解質は、前記化合物及びリチウム塩を含むことができる。前記固体電解質は、結晶相を有し、高いイオン伝導度を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明の第1実施形態に従う固体電解質の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図2】本発明の第1実施形態に従う固体電解質の結晶構造を示す図面である。

【図3】本発明の実施形態に従う有機圧電物質を含む自家発電二次電池の概略的な模式図である。

【図4】本発明の実施形態に従う有機圧電物質を含む圧電センサの断面図及び駆動原理を示す図面である。

【図5】本発明の実施形態に従う有機圧電物質を含むデバイスのブロック図である。

【図6】本発明の第2実施形態に従う固体電解質の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図7】本発明の実験例1-1に従う化合物及び実験例2-3に従う固体電解質の、示差走査熱量法(DSC)によるグラフである。

【図8】本発明の実験例1-1に従う化合物及び実験例2-2に従う固体電解質の、X線回折パターン(XRD)を示すグラフである。

【図9】本発明の実験例1-1～実験例1-4に従う化合物及び比較例1-1～比較例1-4に従う化合物の、温度によるイオン伝導度を示すグラフである。

【図10】本発明の実験例1-1に従う化合物及び実験例2-1～実験例2-3に従う固体電解質の、温度によるイオン伝導度を示すグラフである。

【図11】本発明の実施形態に従う固体電解質がコーティングされた電解質膜を撮影した写真である。

【図12】本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池のサイクルテスト結果を示すグラフである。

【図13】本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池のサイクルテスト結果を示すグラフである。

【図14】本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池の、充放電速度による容量維持率を示すグラフである。

【図15】本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池の、サイクルテストによるインピーダンスを示すグラフである。

【図16】本発明の実施形態に従う有機圧電物質の、温度による圧電係数を示すグラフである。

【図17】本発明の実施形態に従う有機圧電物質の、周波数による圧電係数を示すグラフである。

【図18】本発明の実施形態に従う有機圧電物質の走査電子顕微鏡(SEM)イメージである。

10

20

30

40

50

【図19】本発明の実施形態に従う有機圧電物質の圧電顕微鏡（PEM）イメージである。

【図20】本発明の実験例3-1～実験例3-4に従う化合物のイオン伝導度を測定したグラフである。

【図21】本発明の実験例3-1に従う化合物の示差走査熱量法（DSC）によるグラフである。

【図22】本発明の実験例3-1に従う化合物の電位窓（Electrochemical window）を測定したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下添付した図面を参照して本発明の好ましい実施形態を詳細に説明する。しかしながら、本発明の技術的思想はここで説明される実施形態に限定されず、他の形態に具体化されることもできる。むしろ、ここで紹介される実施形態は開示された内容が徹底し、完全になるように、そして、当業者に本発明の思想が十分に伝達できるようにするために提供されるものである。

【0049】

本明細書で、ある構成要素が他の構成要素上にあると言及される場合に、それは他の構成要素上に直接形成できるか、又はそれらの間に第3の構成要素が介されることもできることを意味する。また、図面において、膜及び領域の厚さは技術的内容の効果的な説明のために誇張されたのである。

【0050】

また、本明細書の多様な実施形態において、第1、第2、第3等の用語が多様な構成要素を記述するために使われたが、これらの構成要素がこのような用語により限定されてはならない。これらの用語は単にある構成要素を他の構成要素と区別させるために使われただけである。したがって、ある実施形態に第1構成要素として言及されたものが他の実施形態では第2構成要素として言及されることもできる。ここに説明及び例示される各実施形態は、その相補的な実施形態も含む。また、本明細書で「及び／又は」は前後に羅列した構成要素のうち、少なくとも1つを含む意味として使われた。

【0051】

明細書で、単数の表現は、文脈上、明白に他に示さない限り、複数の表現を含む。また、「含む」又は「有する」等の用語は、明細書上に記載された特徴、数字、ステップ、構成要素、又はこれらを組合せたものが存在することを指定しようとするものであって、1つ又はその以上の他の特徴や数字、ステップ、構成要素、又はこれらを組合せたものの存在又は付加可能性を排除するものとして理解されてはならない。

【0052】

また、下記で、本発明を説明するに当たって、関連した公知機能又は構成に対する具体的な説明が本発明の要旨を曖昧にすることがあると判断される場合には、その詳細な説明は省略する。

【0053】

図1は、本発明の第1実施形態に従う固体電解質の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【0054】

図1を参照すると、チオフェニウム塩及びフルオロハイドロジェネート前駆体を含む混合溶液を用意できる（S110）。

【0055】

一実施形態によれば、前記チオフェニウム塩は、アルキル基前駆体溶液及びチオフェンを反応させて製造できる。

【0056】

この場合、前記アルキル基前駆体溶液は、溶媒内にアルキル基前駆体物質を添加した後、常温で攪拌して製造できる。例えば、前記溶媒はアセトニトリル（acetonitrile）

10

20

30

40

50

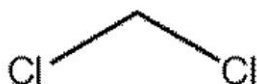
1 e) であり得る。具体的に例えば、前記アルキル基前駆体物質は、下記の＜化学式 1＞で表示されるジクロロメタン (d i c h l o r o m e t h a n e)、下記の＜化学式 2＞で表示されるエチルクロライド (e t h y l c h l o r i d e)、下記の＜化学式 3＞で表示されるプロピルクロライド (p r o p y l c h l o r i d e)、又は下記の＜化学式 4＞で表示されるブチルクロライド (b u t y l c h l o r i d e) のうち、いずれか 1 つであり得る。

【0057】

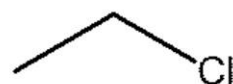
【化 1】

＜化学式 1＞

10



＜化学式 2＞



20

＜化学式 3＞



＜化学式 4＞

30



【0058】

前記チオフェニウム塩は、前述したことにより製造された前記アルキル基前駆体溶液内に前記チオフェンを点滴した後、反応させて製造できる。仮に、前述したこととは異なり、前記アルキル基前駆体溶液内に前記チオフェンを一度に多量添加する場合、前記チオフェンと前記アルキル基前駆体物質との間の反応性が低下し、これによって、前記チオフェニウム塩を製造することが容易でないことがある。

40

【0059】

したがって、前述したように、前記アルキル基前駆体溶液内に前記チオフェンを点滴する場合、前記チオフェンと前記アルキル基前駆体物質との間の反応性を向上できる。言い換えると、前記チオフェニウム塩の収得率を向上できる。

【0060】

この際、前記アルキル基前駆体物質の鎖の長さが長くなるほど、前記反応の時間を増加できる。したがって、前記鎖の長さが長くなるほど、前記反応の温度を上昇させ、これによって、前記アルキル基前駆体物質及び前記チオフェンの反応性を向上できる。

【0061】

50

これによって、前記チオフェニウム塩は前記チオフェニウムの硫黄原子と結合されたアルキル基を含むことができる。例えば、前記チオフェニウム塩は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基のうち、いずれか1つを含むチオフェニウムクロライドであり得る。

【0062】

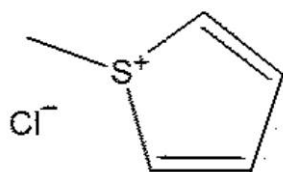
具体的に例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式1>で表示されるジクロロメタンを含む場合、前記ジクロロメタンを含む溶液内に前記チオフェンを点滴した後、常温で反応させて、前記ジクロロメタンの炭素元素が前記チオフェンの硫黄元素と結合された前記チオフェニウム塩を製造できる。言い換えると、以下の<化学式5>で表示されるメチル基を含む前記チオフェニウム塩を製造できる。

10

【0063】

【化2】

<化学式5>



20

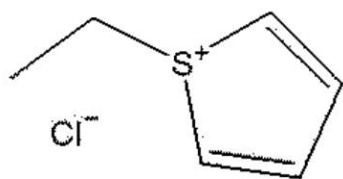
【0064】

他の例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式2>で表示されるエチルクロライドを含む場合、前記エチルクロライドを含む溶液内に前記チオフェンを点滴した後、常温より高い温度で反応させて、前記エチルクロライドが前記チオフェンの1番位置の硫黄元素と結合された前記チオフェニウム塩を製造できる。言い換えると、以下の<化学式6>で表示されるエチル基を含む前記チオフェニウム塩を製造できる。

【0065】

【化3】

<化学式6>



30

【0066】

更に他の例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式3>で表示されるプロピルクロライドを含む場合、前記プロピルクロライドを含む溶液内に前記チオフェンを点滴した後、常温より高い温度で反応させて、前記プロピルクロライドが前記チオフェンの1番位置の硫黄元素と結合された前記チオフェニウム塩を製造できる。言い換えると、以下の<化学式7>で表示されるプロピル基を含む前記チオフェニウム塩を製造できる。

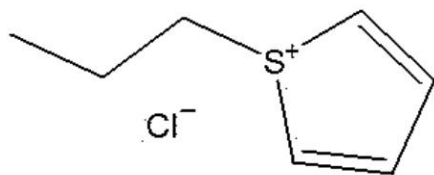
40

【0067】

50

【化4】

<化学式7>



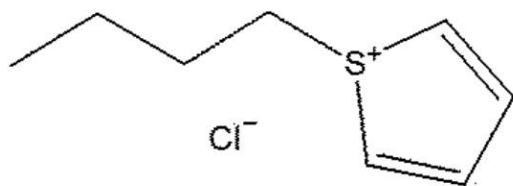
【0068】

更に他の例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式4>で表示されるブチルクロライドを含む場合、前記ブチルクロライドを含む溶液内に前記チオフエンを点滴した後、常温より高い温度で反応させて、前記ブチルクロライドが前記チオフエンの1番位置の硫黄元素と結合された前記チオフエニウム塩を製造できる。言い換えると、以下の<化学式8>で表示されるブチル基を含む前記チオフエニウム塩を製造できる。

【0069】

【化5】

<化学式8>



【0070】

前記フルオロハイドロジェネート前駆体は、フッ酸及び水を含む溶液を攪拌して製造できる。具体的に例えば、1 M濃度のフッ酸に余分の水を添加し攪拌して、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造できる。

【0071】

前記混合溶液を反応させて、チオフエニウム及びフルオロハイドロジェネートが結合された化合物を製造できる (S 120)。

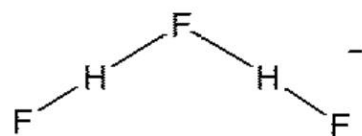
【0072】

具体的に例えば、前記混合溶液を -70°C 以下の温度で24時間の間反応させて、前記チオフエニウム及び下記の<化学式9>で表記される前記フルオロハイドロジェネートが結合された前記化合物を製造できる。

【0073】

【化6】

<化学式9>



【0074】

仮に、前述したことは異なり、前記混合溶液を常温で反応させる場合、前記フルオロハ

10

20

30

40

50

イドロジェネート前駆体が蒸発することがある。具体的に、前記フルオロハイドロジェネート前駆体が常温以下の温度で沸騰点を有し、これによって、常温で揮発できる。

【0075】

したがって、前述したように、前記混合溶液を -70°C の温度で反応させる場合、前記化合物が容易に製造できる。また、前記反応の温度が減るほど、前記フルオロハイドロジェネートの損失が減少し、これによって、前記反応の時間が減少できる。

【0076】

前述したように、前記化合物は前記チオフェニウムの硫黄元素に結合された前記アルキル基を含むことができる。この際、前記アルキル基の鎖が長くなるほど、前記チオフェニウムの分子量が増加できる。これによって、前記化合物のイオン伝導度が低下し得る。具体的に例えば、前記アルキル基がメチル基である場合、前記化合物は相対的に高いイオン伝導度を有することができ、前記アルカリがブチル基である場合、相対的に低いイオン伝導度を有することができる。

10

【0077】

前述したように、前記化合物は、前記チオフェニウムを含む陽イオン及び前記フルオロハイドロジェネートを含む陰イオンが結合されたものであり得る。また、前記化合物は結晶相を有することができる。

【0078】

具体的に、前記化合物は温度によって第1結晶相及び第2結晶相を有することができる。例えば、前記第1結晶相は $28\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で形成され、前記第2結晶相は $22\sim 28^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で形成できる。この際、前記化合物は 90°C 以上の温度で固体-液体状態変化が起こることができる。

20

【0079】

図2は、本発明の実施形態に従う固体電解質の結晶構造を示す図面である。

【0080】

図2を参照すると、前記化合物及びリチウム塩を含む固体電解質を製造できる。図2に示したように、前記化合物の単位胞 (unit cell) は斜方晶系 (orthorhombic) の結晶構造を有し、かつ前記結晶構造の頂点及び面の中心に前記チオフェニウムが提供され、前記結晶構造の隅の中心に前記フルオロハイドロジェネートが提供され得る。この際、前記固体電解質は、前記結晶構造の侵入型サイト (interstitial sites) に前記リチウム塩を任意的に提供できる。具体的に、前記リチウム塩はリチウムフルオロハイドロジェネートであり得る。したがって、前記固体電解質は、前記化合物及び前記リチウムフルオロハイドロジェネートの反応により製造できる。

30

【0081】

この場合、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは前記フルオロハイドロジェネート前駆体内にリチウム塩を添加し、常温より低い温度で反応させて製造できる。図1を参照して前述したように、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは前記フルオロハイドロジェネート前駆体を使用して製造できる。これによって、常温より低い温度で反応させて、前記フルオロハイドロジェネート前駆体の蒸発を防止することができる。

【0082】

40

具体的に例えば、前記リチウム塩が塩化リチウム (LiCl) である場合、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは1M濃度の前記フッ酸水溶液内に塩化リチウムを添加した後、 -70°C 以下の温度で24時間の間反応させて製造できる。この際、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは、陰イオン交換反応させて製造できる。

【0083】

前記固体電解質は、前記化合物を常温より高い温度で加熱し、同時に前記化合物内に前述したことによって製造された前記リチウムフルオロハイドロジェネートを添加して製造できる。例えば、前記固体電解質は、前記化合物対比前記リチウムフルオロハイドロジェネートを1~10モル%添加して製造できる。図2に示したように、前記リチウム塩は前記化合物の結晶構造の前記侵入型サイトに提供され、これによって前記結晶構造内を容易に

50

移動することができる。したがって、前記固体電解質は、前記リチウムフルオロハイドロジェネートの添加量が増加するほど、イオン伝導度を上昇できる。

【0084】

また、例えば、前記固体電解質は70℃以上の温度で固体-液体状態変化が起こり、28～70℃の温度範囲で1つの結晶相を有することができる。言い換えると、前記固体電解質は、リチウムドーピングによって前記化合物よりも溶融点（固体-液体状態変化温度）が低下し、固体-固体状態変化の温度が変わり得る。

【0085】

本発明の実施形態によれば、前記化合物と前記固体電解質とは、X線回折パターン（XRD）で比較的類似なパターンを示すことができる。しかしながら、前記固体電解質は、前記化合物とは異なり、リチウムが豊富な相（enriched-phase）が表れ得る。これによって、前記化合物と前記固体電解質とは、互いに異なる結晶方位（crystal orientation）を有することができる。

10

【0086】

本発明の実施形態に従う前記化合物を含む固体電解質又はリチウムドーピングされた前記固体電解質は、二次電池の電解質に使用され得る。例えば、前記二次電池は、正極、負極、及び前記電解質を含むことができる。この際、前記電解質は、前記正極及び前記負極の間に提供できる。

【0087】

本発明の実施形態に従う固体電解質の設計方法を説明する。

20

【0088】

前記固体電解質は、陽イオン及び陰イオンが結合された化合物を含むことができる。この際、前記化合物は、結晶相を有する条件を満たす範囲で最大イオン伝導度を有するように、前記陽イオン及び前記陰イオンを選択できる。

【0089】

前記化合物が結晶相を有する条件としては、前記陽イオンの分子量が95 g/mol以上であることが含まれ得る。この場合、前記陽イオンは五角形のヘテロ環化合物を含み、前記ヘテロ環化合物は、硫黄、窒素、酸素、又はリンのうち、いずれか1つの元素を有することができる。具体的に例えば、前記陽イオンは、下記の<化学式10>で表示されるチオフェニウム（Thiophenium）、下記の<化学式11>で表示されるチアゾリウム（Thiazolium）、下記の<化学式12>で表示されるホスホラニウム（Phospholanium）、下記の<化学式13>又は<化学式14>で表示されるオキサチオラニウム（Oxathiolanium）、又は下記の<化学式15>で表示されるチアゾリジニウム（Thiazolidinium）のうち、いずれか1つを含むことができる。

30

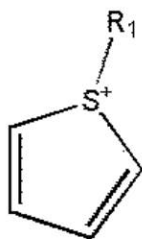
【0090】

40

50

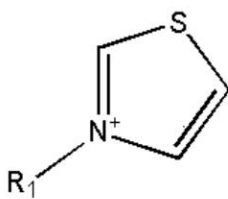
【化7】

<化学式10>



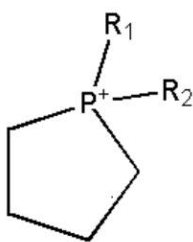
10

<化学式11>



20

<化学式12>



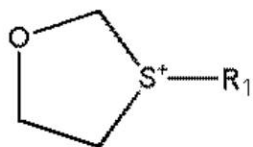
30

40

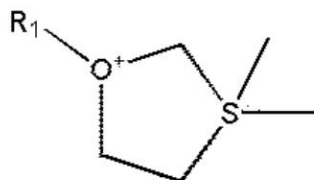
50

【化 8】

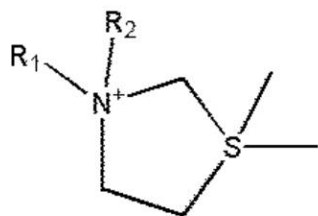
<化学式 1 3>



<化学式 1 4>



<化学式 1 5>



【0091】

前記化合物が結晶相を有する条件は、前記陰イオンの分子量が60 g/mol 超過であり、前記陰イオンの水素イオン濃度 (pH) が3未満であることを含み得る。具体的に例えば、前記陰イオンは下記の<化学式 1 6>で表示されるフルオロハイドロジェネート (Fluorohydrogenate)、下記の<化学式 1 7>で表示されるシアノ (ニトロソ) メタニド (Cyanonitroso methanide)、又は下記の<化学式 1 8>で表示されるテトラゾリジン (Tetrazolidine) のうち、いずれか1つであり得る。

【0092】

10

20

30

40

50

したがって、前述したように、前記陰イオンの分子量である 60 g/mol を超過する場合、前記化合物が結晶相を有することは容易であり得る。具体的に例えば、前記陽イオンが上記の〈化学式10〉で表示されるチオフェニウム (Thiophenium) 又は上記の〈化学式11〉で表示されるチアゾリウム (Thiazolium) のうちのいずれか1つであり、前記化合物は前記陰イオンで上記の〈化学式16〉で表示されるフルオロハイドロジェネート (Fluorohydrogenate)、上記の〈化学式17〉で表示されるシアノ (ニトロソ) メタニド (Cyanonitroso methanide) 又は上記の〈化学式18〉で表示されるテトラゾリジン (Tetrazolidine) のうちのいずれか1つである場合、前記化合物は前記結晶相を有する固体状態で存在することができる。

10

【0096】

これによって、前記陽イオンの分子量が 95 g/mol 以上であり、前記陰イオンの分子量が 60 g/mol 超過であり、前記陰イオンの水素イオン濃度 (pH) が3未満である場合、前記化合物は結晶相を有することができる。この際、前記化合物が前記結晶相を有する条件を満たし、かつ前記化合物の溶融エントロピー (entropy of fusion) が $15 \sim 25 \text{ J/Kmol}$ であることを含むことができる。これによって、前記結晶相は柔軟性を有することができる。

【0097】

仮に、前述したこととは異なり、前記溶融エントロピーが 10 J/Kmol 以下である場合、前記化合物は液体状態を有することができる。これによって、前記化合物が結晶相を有することに容易でないことがある。また、前記溶融エントロピーが 35 J/Kmol 超過である場合、前記化合物は結晶性の固体状態を有し、かつ柔軟性を有しないことがある。

20

【0098】

したがって、前述したように、本発明の実施形態によれば、前記溶融エントロピー (entropy of fusion) が $15 \sim 25 \text{ J/Kmol}$ であり得て、これによって前記化合物は容易に結晶相を有し、同時に高いイオン伝導度を有することができる。

【0099】

本発明の実施形態に従う前記化合物を含む固体電解質は、二次電池の電解質に使用され得る。例えば、前記二次電池は、正極、負極、及び電解質を含むことができる。この際、前記電解質は、前記正極及び前記負極の間に提供され得る。

30

【0100】

前述した本発明の第1実施形態に従う化合物は、圧電特性を有する有機圧電物質であり得る。

【0101】

具体的に、この際、前記化合物は多数の微小結晶を有する多結晶体であり得る。また、前述したように、前記化合物の結晶構造は柔軟性を有することができる。したがって、前記陽イオン及び／又は前記陰イオンは、前記結晶構造内で変位 (displacement) を有することができる。これによって、前記陽イオンと前記陰イオンとの相対的変位によるイオン分極 (ionic polarization) が発生することがある。

40

【0102】

前述した化合物とは異なり、無機物で構成された無機化合物は、高電圧条件下で分極処理 (poling) を行うことができる。これによって、前記無機化合物は圧電特性を有することができる。また、前記無機化合物は、図1を参照して前述した化合物の製造温度よりも高い温度で熱処理して製造され得る。

【0103】

しかしながら、前述したように、本発明の実施形態に従う前記化合物は、相対的に低い電圧で分極処理されて、圧電特性を有することができる。また、図1を参照して前述したように、前記化合物は常温～常温よりも低い温度で製造され得る。これによって、前記化合物は、前記無機化合物よりも製造工程にかかる時間及び費用を減少できる。

50

【0104】

具体的に、前記化合物は常温～110℃の温度範囲で105～125 pC/Nの圧電係数を有することができる。この際、前記化合物は常温で109 pC/Nの圧電係数を有することができる。また、前記化合物は127℃で他の結晶構造に相転移 (phase transition) され、これによって、前記化合物は圧電特性を示さないことがある。したがって、前記化合物は、127℃以下の温度範囲で圧電特性を有することができる。

【0105】

また、前記化合物は25～250 Hzの周波数範囲で105～125 pC/Nの圧電係数を有することができる。この際、前記化合物は各々の周波数に対応する圧電係数を有することができる。即ち、前記化合物に前記周波数で表記される振動力学的エネルギーが印加される場合、前記化合物は印加された前記エネルギーの値によって互いに異なる電気的信号に変換することができる。これによって、前記化合物を含む圧電素子は容易に製造され得る。

10

【0106】

図3は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質を含む自家発電二次電池の概略的な模式図である。

【0107】

図3を参照すると、前記自家発電二次電池は、正極160、負極120、及び前記正極160と前記負極120との間に配置された電解質140を含むことができる。この際、前記正極160及び前記負極120は、各々正極活物質150及び負極活物質130を含むことができる。図3に示したように、前記正極活物質150及び前記負極活物質130は、各々前記正極160及び前記負極120の表面に粒子形態にて提供され得るか、又は、各々前記正極160及び前記負極120内に混合されて提供され得る。

20

【0108】

前記電解質140は圧電体を含むことができる。これによって、人体の動き又は風、波等で発生する振動力学的エネルギー (vibration mechanical energy) を電気エネルギーに変換及び貯蔵する自家発電二次電池が容易に製造され得る。

【0109】

この際、前記電解質140は、本発明の実施形態によって製造された前記化合物及びリチウム塩を含む固体電解質であり得る。

30

【0110】

前述したように、前記化合物は高い圧電係数を有することができる。また、前記化合物は高イオン伝導度を有することができる。具体的に例えば、前記化合物が前記メチルチオフェニウム及び前記フルオロハイドロジェネートが結合された化合物である場合、前記化合物のイオン伝導度は126 S/cmであり得る。これによって、前記化合物にリチウム塩を混合して、前記固体電解質が容易に製造され得る。

【0111】

また、前記自家発電二次電池は、前記正極160の外部に第1保護層170、及び前記負極120の外部に第2保護層110を有することができる。これによって、外部環境から前記正極160、前記負極120、及び前記電解質140を保護することができる。この際、前記第1保護層170及び前記第2保護層110が高分子樹脂であり得る。具体的に例えば、前記第1保護層170及び前記第2保護層110は、カプトン (Kapton)、ポリイミド (PI)、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等を含むことができる。

40

【0112】

一方、前述したように、前記固体電解質は、前記化合物及びリチウム塩を含むことができる。前記化合物の単位胞 (unit cell) は図2を参照して説明したように、斜方晶系 (orthorhombic) の結晶構造を有し、かつ前記結晶構造の頂点及び面の中心に前記チオフェニウムが提供され、前記結晶構造の隅の中心に前記フルオロハイドロジェネートが提供され得る。この際、図2に示したように、前記固体電解質は、前記結晶構造の侵入型サイト (interstitial sites) に前記リチウム塩を任意

50

的に提供できる。具体的に、前記リチウム塩はリチウムフルオロハイドロジェネートであり得る。したがって、前記固体電解質は、前記化合物及び前記リチウムフルオロハイドロジェネートの反応により製造できる。

【0113】

本発明の実施形態に従う自家発電二次電池に外力が加えられる場合、前記化合物を含む前記電解質140に圧電場（ピエゾ電場、piezoelectric field）が生成され得る。具体的に、前記正極160に隣接した前記電解質140の上部で前記負極120に隣接した前記電解質140の下部に向けて圧電場が生成され得る。前記正極160から前記負極120に向ける圧電場により、リチウムイオンが前記正極活物質150から前記負極活物質130に移動することができる。これによって、外力により自家発電二次電池の充電動作が行われ得る。

10

【0114】

図4は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質を含む圧電センサの断面図及び駆動原理を示す図面である。具体的に、図4の（a）は外力が印加される前の前記圧電センサの断面図であり、図4の（b）は外力が印加された前記圧電センサの断面図である。

【0115】

図4を参照すると、前記圧電センサは第1電極210、第2電極230、及び前記第1電極210及び前記第2電極230の間に配置された圧電物質層220を含むことができる。

【0116】

この際、前記圧電物質層220は多結晶体であり得る。これによって、前記圧電物質層220は多数の微小結晶222で構成できる。図4の（a）に示したように、前記圧電センサに外力が印加される前に、多数の前記微小結晶222は、互いに異なる分極方向を有することができる。

20

【0117】

一方、図4の（b）に示したように、前記圧電センサに外力が印加される場合、多数の前記微小結晶222の内部の分極は、一方向に整列し得る。これによって、前記第1電極210及び前記第2電極230の間に圧電場が生成されて、前記第1電極210及び前記第2電極230の間に電位差が形成され得る。

【0118】

図5は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質を含むデバイスのブロック図である。

30

【0119】

図5を参照すると、前記デバイスは、センシング部310、駆動部330、及び前記センシング部310から得られた電気的信号を物理的エネルギーに変換させて前記駆動部330を制御する制御部320から構成できる。

【0120】

前記センシング部310は外部環境の変化を感知し、前記変化を電気的信号に変えて前記制御部320に提供することができる。この際、前記外部環境の変化は、前記デバイスの用途によって多様に選択できる。

【0121】

前記制御部320は、圧電物質を含むアクチュエータであり得る。これによって、前記センシング部310で提供される電気的信号により前記圧電物質では分極現象が起こり、同時に前記電気的信号が物理的エネルギーに変換できる。この際、図1～図2を参照して前述した前記化合物は、自発的なイオン分極により圧電特性を有することができる。また、前記化合物は高い圧電係数を有して、前記アクチュエータの前記圧電物質として提供され得る。例えば、前記アクチュエータは、モーター、スイッチ等であり得る。

40

【0122】

前記駆動部330は、前記制御部320で変換された前記物理的エネルギーにより駆動できる装置であり得る。例えば、前記駆動部330は、照明、機械装置等であり得る。

【0123】

50

図6は、本発明の第2実施形態に従う固体電解質の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【0124】

図6を参照すると、チアゾリウム塩及びフルオロハイドロジェネート前駆体を含む混合溶液が用意され得る（S110）。

【0125】

一実施形態によれば、前記チアゾリウム塩は、アルキル基前駆体溶液及びチアゾリンを反応させて製造され得る。

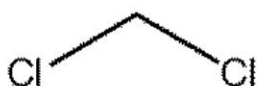
【0126】

この場合、前記アルキル基前駆体溶液は、溶媒内にアルキル基前駆体物質を添加した後、常温で攪拌して製造できる。例えば、前記溶媒はアセトニトリル（acetonitrile）であり得る。具体的に例えば、前記アルキル基前駆体物質は、下記の＜化学式21＞で表示されるジクロロメタン（dichloromethane）、下記の＜化学式22＞で表示されるエチルクロライド（ethylchloride）、下記の＜化学式23＞で表示されるプロピルクロライド（propylchloride）、又は下記の＜化学式24＞で表示されるブチルクロライド（butylchloride）のうち、いずれか1つであり得る。

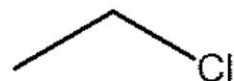
【0127】

【化11】

＜化学式21＞



＜化学式22＞



＜化学式23＞



＜化学式24＞



【0128】

前記チアゾリウム塩は、前述したことにより製造された前記アルキル基前駆体溶液内に前記チアゾリンを点滴した後、反応させて製造できる。仮に、前述したこととは異なり、前記アルキル基前駆体溶液内に前記チアゾリンを一度に多量添加する場合、前記チアゾリン

と前記アルキル基前駆体物質との間の反応性が低下し、これによって、前記チアゾリウム塩の製造が容易でないことがある。

【0129】

したがって、前述したように、前記アルキル基前駆体溶液内に前記チアゾリンを点滴する場合、前記チアゾリンと前記アルキル基前駆体物質との間の反応性を向上できる。言い換えると、前記チアゾリウム塩の収得率を向上できる。

【0130】

この際、前記アルキル基前駆体物質の鎖の長さが長くなるほど、前記反応の時間が増加し得る。したがって、前記鎖の長さが長くなるほど、前記反応の温度を上昇させ、これによって前記アルキル基前駆体物質及び前記チアゾリンの反応性を向上できる。

10

【0131】

これによって、前記チアゾリウム塩は、前記チアゾリウムの窒素原子と結合されたアルキル基を含むことができる。例えば、前記チアゾリウム塩は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基のうち、いずれか1つを含むチアゾリウムクロライドであり得る。

【0132】

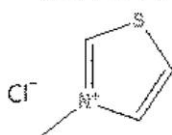
具体的に例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式1>で表示されるジクロロメタンを含む場合、前記ジクロロメタンを含む溶液内に前記チアゾリンを点滴した後、常温で反応させて、前記ジクロロメタンの炭素元素が前記チアゾリンの窒素元素と結合された前記チアゾリウム塩を製造できる。言い換えると、下記の<化学式25>で表示されるメチル基を含む前記チアゾリウム塩を製造できる。

20

【0133】

【化12】

<化学式25>



30

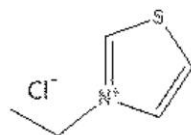
【0134】

他の例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式2>で表示されるエチルクロライドを含む場合、前記エチルクロライドを含む溶液内に前記チアゾリンを点滴した後、常温よりも高い温度で反応させて、前記エチルクロライドが前記チアゾリンの1番位置の窒素元素と結合された前記チアゾリウム塩を製造できる。言い換えると、下記の<化学式26>で表示されるエチル基を含む前記チアゾリウム塩を製造できる。

【0135】

【化13】

<化学式26>



40

【0136】

更に他の例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式3>で表示されるプロピルクロライドを含む場合、前記プロピルクロライドを含む溶液内に前記チアゾリンを点滴した後、常温よりも高い温度で反応させて、前記プロピルクロライドが前記チアゾリンの1番位置の窒素元素と結合された前記チアゾリウム塩を製造できる。言い換えると、下記の<

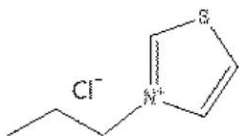
50

化学式 27>で表示されるプロピル基を含む前記チアゾリウム塩を製造できる。

【0137】

【化14】

<化学式 27>



10

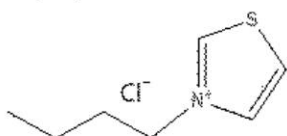
【0138】

更に他の例えば、前記アルキル基前駆体溶液が前記<化学式 4>で表示されるブチルクロライドを含む場合、前記ブチルクロライドを含む溶液内に前記チアゾリンを点滴した後、常温よりも高い温度で反応させて、前記ブチルクロライドが前記チアゾリンの1番位置の窒素元素と結合された前記チアゾリウム塩を製造できる。言い換えると、下記の<化学式 8>で表示されるブチル基を含む前記チアゾリウム塩を製造できる。

【0139】

【化15】

<化学式 28>



20

【0140】

前記フルオロハイドロジェネート前駆体は、フッ酸及び水を含む溶液を攪拌して製造できる。具体的に例えば、1 M濃度のフッ酸に余分の水を添加し攪拌し、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を製造できる。

【0141】

前記混合溶液を反応させて、チアゾリウム及びフルオロハイドロジェネートが結合された化合物を製造できる (S120)。

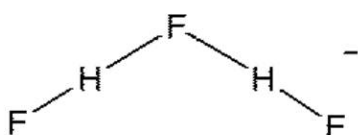
【0142】

具体的に例えば、前記混合溶液を-70℃以下の温度で24時間の間反応させて前記チアゾリウム及び下記の<化学式 29>で表記される前記フルオロハイドロジェネートが結合された前記化合物を製造できる。

【0143】

【化16】

<化学式 29>



40

【0144】

仮に、前述したことは異なり、前記混合溶液を常温で反応させる場合、前記フルオロハイドロジェネート前駆体が蒸発し得る。具体的に、前記フルオロハイドロジェネート前駆体が常温以下の温度で沸点を有し、これによって、常温で蒸発し得る。

50

【0145】

したがって、前述したように、前記混合溶液を -70°C の温度で反応させる場合、前記化合物が容易に製造され得る。また、前記反応の温度が低下するほど、前記フルオロハイドロジェネートの損失が減少し、これによって、前記反応の時間を減少できる。

【0146】

前述したように、前記化合物は、前記チアゾリウムを含む陽イオン及び前記フルオロハイドロジェネートを含む陰イオンが結合されたものであり得る。また、前記化合物は結晶相を有することができる。

【0147】

前記化合物及びリチウム塩を含む固体電解質が製造され得る。この際、前記化合物の前記結晶構造の侵入型サイト (interstitial sites) に前記リチウム塩を任意的に提供できる。具体的に、前記リチウム塩はリチウムフルオロハイドロジェネートであり得る。したがって、前記固体電解質は、前記化合物及び前記リチウムフルオロハイドロジェネートの反応により製造できる。

10

【0148】

この場合、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは、前記フルオロハイドロジェネート前駆体内にリチウム塩を添加し、常温よりも低い温度で反応させて製造できる。図1を参照して前述したように、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは、前記フルオロハイドロジェネート前駆体を使用して製造できる。これによって、常温よりも低い温度で反応させて、前記フルオロハイドロジェネート前駆体の蒸発を防止することができる。

20

【0149】

具体的に例えば、前記リチウム塩が塩化リチウム (LiCl) である場合、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは、1 M濃度の前記フッ酸水溶液内に塩化リチウムを添加した後、 -70°C 以下の温度で24時間の間反応させて製造できる。この際、前記リチウムフルオロハイドロジェネートは、陰イオン交換反応によって製造できる。

【0150】

前記固体電解質は、前記化合物を常温よりも高い温度で加熱し、同時に前記化合物内に前述したことにより製造された前記リチウムフルオロハイドロジェネートを添加して製造できる。例えば、前記固体電解質は、前記化合物に対して前記リチウムフルオロハイドロジェネートを1~10モル%で添加して製造できる。前記リチウム塩は前記化合物の結晶構造の前記侵入型サイトに提供され、これによって、前記結晶構造内を容易に移動することができる。したがって、前記固体電解質は、前記リチウムフルオロハイドロジェネートの添加により、イオン伝導度を上昇できる。

30

【0151】

本発明の実施形態に従う前記化合物を含む固体電解質又はリチウムドーピングされた前記固体電解質は、二次電池の電解質に使用され得る。例えば、前記二次電池は、正極、負極、及び前記電解質を含むことができる。この際、前記電解質は、前記正極及び前記負極の間に提供され得る。

【実施例】

【0152】

以下、前述した本発明の第1実施形態に従う固体電解質の具体的な製造方法及び特性評価結果を説明する。

40

【0153】

実験例1-1に従う化合物の製造

アルキル基前駆体物質として、上記の<化学式1>で表示されるジクロロメタン (dichloromethane) を用意した。

【0154】

三角フラスコ内にアセトニトリル (acetonitrile) を提供し、前記ジクロロメタンを添加した後、常温で10分間攪拌してアルキル基前駆体溶液を製造した。この際、前記アルキル基前駆体溶液の製造は水分のないグローブボックスで行った。

50

【0155】

前記アルキル基前駆体溶液内に、チオフェン (Thiophene) を攪拌しながら点滴した後、均一に混合された溶液を常温で4日間ゆっくりと攪拌し、メチル基を有するチオフェニウム塩を製造した。

【0156】

回転式濃縮機 (rotary concentrator) 内に、前記チオフェニウム塩と、エチルアセテート (ethyl acetate) 及びジエチルエーテル (diethyl ether) の溶媒とを提供し、洗浄工程を行った。

【0157】

三角フラスコ内に1Mのフッ酸 (hydrofluoric acid) 及び余分の水を添加した後、10分間攪拌して、フルオロハイドロジェネート前駆体を製造した。

10

【0158】

前記フルオロハイドロジェネート前駆体内に前記チオフェニウム塩を添加し、混合溶液を製造した。前記混合溶液を -70°C の温度で24時間の間放置し、これによって、前記チオフェニウム塩及び前記フルオロハイドロジェネートが結合された化合物を製造した。

【0159】

前記化合物を窒素雰囲気グローブボックス内に提供した後、常温で2～3時間の間放置し、これによって、揮発性ガス (volatile gas) が除去されるようにした。以後、前記回転式濃縮機内に前記化合物を提供して乾燥工程を行い、実験例1-1に従う化合物を製造した。

20

【0160】

実験例1-2に従う化合物の製造

前述した実験例1-1と同一の方法により製造し、かつ前記アルキル基前駆体物質として、前記ジクロロメタンの代わりに上記の<化学式2>で表示されるエチルクロライド (ethyl chloride) を用意した。また、前記チオフェニウムの製造ステップで、常温で4日間反応させる代わりに、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で2～3日間反応させて、実験例1-2に従う化合物を製造した。

【0161】

実験例1-3に従う化合物の製造

前述した実験例1-1と同一の方法により製造し、かつ前記アルキル基前駆体物質として、前記ジクロロメタンの代わりに上記の<化学式3>で表示されるプロピルクロライド (propyl chloride) を用意した。また、前記チオフェニウムの製造ステップで、常温で4日間反応させる代わりに、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で2～3日間反応させて、実験例1-3に従う化合物を製造した。

30

【0162】

実験例1-4に従う化合物の製造

前述した実験例1-1と同一の方法により製造し、かつ前記アルキル基前駆体物質として、前記ジクロロメタンの代わりに上記の<化学式4>で表示されるブチルクロライド (butyl chloride) を用意した。また、前記チオフェニウムの製造ステップで、常温で4日間反応させる代わりに、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で2～3日間反応させて、実験例1-4に従う化合物を製造した。

40

【0163】

実験例2-1に従う固体電解質の製造

容器内に1Mのフッ酸水溶液及び塩化リチウム (LiCl) を添加した後、 -70°C の温度で24時間の間放置し、リチウムフルオロハイドロジェネートを製造した。

【0164】

前述した実験例1-1に従うメチル基を有する化合物を 60°C に加熱し、同時に前記リチウムフルオロハイドロジェネートを1モル%添加して2時間の間反応させて、実験例2-1に従う固体電解質を製造した。

【0165】

50

実験例 2-2 に従う固体電解質の製造

前述した実験例 2-1 と同一の方法により製造し、かつ前記リチウムフルオロハイドロジェネートを 1 モル%の代わりに 5 モル%添加して、実験例 2-2 に従う固体電解質を製造した。

【0166】

実験例 2-3 に従う固体電解質の製造

前述した実験例 2-1 と同一の方法により製造し、かつ前記リチウムフルオロハイドロジェネートを 1 モル%の代わりに 10 モル%添加して、実験例 2-3 に従う固体電解質を製造した。

【0167】

比較例 1-1 に従う化合物の製造

陽イオンとして、上記の<化学式 11>で表示されるチアゾリウムを用意した。この際、前記 R_1 は、エチル基を示す。

【0168】

陰イオンとして、前述した実験例 1-1 に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 1-1 に従う化合物を製造した。

【0169】

比較例 1-2 に従う化合物の製造

陽イオンとして、上記の<化学式 11>で表示されるホスホラニウムを用意した。この際、前記 R_1 及び R_2 は、各々エチル基及びブチル基を示す。

【0170】

陰イオンとして、前述した実験例 1-1 に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 1-2 に従う化合物を製造した。

【0171】

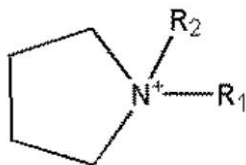
比較例 1-3 に従う化合物の製造

陽イオンとして、下記の<化学式 30>で表示されるピロリジニウム (Pyrrolidinium) を用意した。この際、前記 R_1 及び R_2 は、各々エチル基及びブチル基を示す。

【0172】

【化 17】

<化学式 30>



【0173】

陰イオンとして、前述した実験例 1-1 に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 1-3 に従う化合物を製造した。

【0174】

比較例 1-4 に従う化合物の製造

陽イオンとして、下記の<化学式 31>で表示されるイミダゾリウムを用意した。この際、前記 R_1 及び R_2 は、各々メチル基及びエチル基を示す。

【0175】

10

20

30

40

50

【化１８】

<化学式３１>



10

【０１７６】

陰イオンとして、前述した実験例１－１に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例１－４に従う化合物を製造した。

【０１７７】

比較例１－５に従う化合物製造

陽イオンとして、上記の<化学式１５>で表示されるチアゾリジニウムにおいて、窒素にメチル基及びエチル基が結合され、硫黄にメチル基が２つ結合された化合物を用意した。

【０１７８】

陰イオンとして、前述した実験例１－１に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例１－５に従う化合物を製造した。

20

【０１７９】

図７は、本発明の実験例１－１に従う化合物及び実験例２－３に従う固体電解質の、示差走査熱量法（ＤＳＣ）によるグラフである。

【０１８０】

図７を参照すると、実験例１－１に従う化合物及び実験例２－３に従う固体電解質について、温度による固体－液体間又は固体－固体間の状態変化が観察できる。

【０１８１】

図７に示したように、前記化合物は９０℃で固体－液体の状態変化が観察され、この際、前記化合物の溶融エントロピーは３２Ｊ／Ｋｍｏｌと計算された。一方、前記固体電解質は７０℃で固体－液体の状態変化が観察され、この際、前記固体電解質の溶融エントロピーは２４Ｊ／Ｋｍｏｌと計算された。

30

【０１８２】

また、前記化合物は２回の固体－固体状態変化が観察され、これによって、前記化合物は２８～９０℃の温度範囲で第１結晶相を有し、２２～２８℃の温度範囲で第２結晶相を有することが確認された。一方、前記固体電解質は１回の固体－固体状態変化が観察され、これによって、前記固体電解質は２２～７０℃の温度範囲で１つの結晶相を有することが確認された。

【０１８３】

したがって、前記化合物が前記リチウム塩をさらに含み、溶融点（固体－液体状態変化温度）を低下させ得る。これによって、前記状態変化に必要な前記溶融エントロピーの減少を確認できる。また、前記化合物が前記リチウム塩をさらに含み、前記固体－固体状態変化が発生する温度の変化を確認できる。

40

【０１８４】

図８は、本発明の実験例１－１に従う化合物及び実験例２－２に従う固体電解質の、Ｘ線回折パターン（ＸＲＤ）を示すグラフである。

【０１８５】

図８を参照すると、実験例１－１に従う化合物と実験例２－２に従う固体電解質との対比により、結晶構造の変化を観察できる。

【０１８６】

図８に示したように、前記化合物及び前記固体電解質は、主要ピーク（main peak

50

k) の位置が同一であることが確認された。一方、前記ピークの強さは互いに異なることが観察された。これによって、前記固体電解質がリチウムが豊富な相をさらに含み、前記化合物と対比すると、前記固体電解質は結晶方位が変化することが分かる。

【0187】

前述したように、前記化合物と対比して、前記固体電解質は組成の異なる相をさらに含むことができる。この際、組成の異なる前記相が比較的低い温度で液化されて、図2について前述したように、前記固体電解質は、前記化合物と対比して低い溶融点を有することができる。

【0188】

図9は、本発明の実験例1-1～実験例1-4に従う化合物及び比較例1-1～比較例1-5に従う化合物の、温度によるイオン伝導度を示すグラフである。 10

【0189】

図9を参照すると、実験例1-1～実験例1-4に従う化合物及び比較例1-1～比較例1-4に従う化合物は、同一の陰イオンを含み、前記陰イオンはフルオロハイドロジェネートである。これによって、前記陽イオンの変化によるイオン伝導度が比較できる。

【0190】

図9に示したように、本発明の実験例に従う化合物は、比較例に従う化合物よりも高いイオン伝導度を示した。また、本発明の実験例に従う化合物は、アルキル基鎖が短くなるほど、より高いイオン伝導度を示した。具体的に、前記化合物は、常温で46～126 mS/cmのイオン伝導度を示し、メチル基を有する前記化合物が、126 mS/cmの最も高いイオン伝導度を示した。 20

【0191】

【表1】

	アルキル基	イオン伝導度 (mS/cm)
実験例 1-1	メチル基	126
実験例 1-2	エチル基	103
実験例 1-3	プロピル基	68
実験例 1-4	ブチル基	46

30

【0192】

また、比較例1-1～比較例1-5に従う化合物の他に、常温で高いイオン伝導度を有する他の化合物の構造及びイオン伝導度を、下記の表2に示す。

【0193】

40

50

【表 2】

陽イオン	R ₁ 又は R ₁ /R ₂	イオン伝導度 (mS/cm)
チアゾリウム	メチル基	45
	エチル基	74
	プロピル基	18.9
	ブチル基	6.8
ホスホラニウム	メチル基/エチル基	2
	メチル基/プロピル基	35
	メチル基/ブチル基	16
	エチル基/ブチル基	45
	メチル基/メチル基	24
チアゾリジニウム	メチル基/エチル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	60
	メチル基/プロピル基 (N) + メチル 基 2 つ (S)	19.6
	メチル基/ブチル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	28.7
	エチル基/ブチル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	5.8
イミダゾリウム	メチル基/エチル基	14
	メチル基/プロピル基	6.5
	メチル基/ブチル基	8.9
	エチル基/ブチル基	2.5
ピロリジニウム	メチル基/エチル基	7
	メチル基/プロピル基	65.3
	メチル基/ブチル基	14.5
	エチル基/ブチル基	20
	メチル/メチル	0.9

【0194】

表 2 から分かるように、表 2 の化合物は、上記の＜化学式 11＞で表示されるチアゾリウム、上記の＜化学式 12＞で表示されるホスホラニウム、上記の＜化学式 15＞で表示されるチアゾリジニウム（硫黄に 2 つのメチル基を固定結合させた状態で、窒素に結合されたアルキル基変化）、上記の＜化学式 31＞で表示されるイミダゾリウム又は上記の＜化学式 30＞で表示されるピロリジニウムのうち、いずれか 1 つを前記陽イオンとして含むことができる。図 9 及び表 1 を参照して前述したように、本発明の実験例に従う化合物は、表 2 の化合物よりも高いイオン伝導度を有することが確認され得る。

【0195】

図 10 は、本発明の実験例 1-1 に従う化合物及び実験例 2-1～2-3 に従う固体電解

質の、温度によるイオン伝導度を示すグラフである。

【0196】

図10を参照すると、図5を参照して前述した最も高いイオン伝導度を有する実験例1-1に従う化合物及び前記化合物に添加される前記リチウム塩の濃度によるイオン伝導度が確認された。前記固体電解質は、前記化合物と対比して、さらに前記リチウムフルオロハイドロジェネートを1~10モル%含んでいる。図2に前述したように、前記固体電解質は、前記化合物の結晶構造の侵入型サイトに前記リチウム塩を任意的に提供できる。したがって、前記リチウム塩が前記結晶構造内を容易に移動することができ、これによって、前記リチウムフルオロハイドロジェネートの添加量が増加するほど、前記固体電解質では、より高いイオン伝導度が観察された。

10

【0197】

この際、前記リチウム塩は、前記リチウム塩が提供されていない侵入型サイトに移動し、イオン伝導度を示すことができる。したがって、前記リチウム塩が提供される前記侵入型サイトが増加するほど、前記リチウム塩の移動が比較的容易でないことがある。これによって、前記リチウムフルオロハイドロジェネートの添加量が5モル%以上の場合、イオン伝導度が実質的に一定 (saturation) になることが観察された。

【0198】

図11は、本発明の実施形態に従う固体電解質がコーティングされた電解質膜を撮影した写真である。

【0199】

20

図11を参照すると、本発明の実施形態に従う固体電解質がポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂上にコーティングされたフィルム形態の固体電解質膜が撮影された。この際、前記固体電解質膜は、前記樹脂の柔軟性及び透明性を維持することが確認された。

【0200】

図12~図13は、本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池の、サイクルテスト結果を示すグラフである。

【0201】

図12~図13を参照すると、図11を参照して前述したイオン伝導度が実質的に一定になる前記固体電解質を含む二次電池の、充放電特性が確認された。言い換えると、前記二次電池は、本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含んでいる。また、前記二次電池は、正極に LiFePO_4 を含み、負極にリチウム金属を含み、前記正極と前記負極との間にポリエチレン (PE) をセパレータとして含んでいる。

30

【0202】

この際、前記二次電池について、1Cの速度でサイクルテストを行った。最初のサイクルで、前記二次電池は、99.5%のクーロン効率 (Coulombic efficiency) を示し、158.6mAh/gの容量を示した。250番目のサイクルで、前記二次電池は、98%のクーロン効率を示し、155.5mAh/gの容量を示した。したがって、250番目のサイクルであっても99%に近いクーロン効率を示し、優れたサイクル安定性を有する前記二次電池が提供され得る。

【0203】

40

図14は、本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池の、充放電速度による容量維持率を示すグラフである。

【0204】

図14を参照すると、図12~図13を参照して製造された前記二次電池を、一定のサイクル毎に速度を変化させ、これによって前記二次電池の容量が維持される程度を確認した。この際、前記二次電池の充放電速度を0.1~5Cに増加させた後、また1Cに減少させた。これによって、前記充放電速度が0.1、0.5、1、2、3、及び5Cである場合、放電容量は各々161.0、160.5、158.6、156.4、153.8、及び148.9mAh/gと測定された。したがって、前記二次電池では、速度の変化に関わらず、容量が一定に維持されることが確認された。

50

【0205】

図15は、本発明の実験例2-2に従う固体電解質を含む二次電池の、サイクルテストによるインピーダンスを示すグラフである。

【0206】

図15を参照すると、図12～図13を参照して製造された前記二次電池について、最初のサイクル及び250番目のサイクルでの界面インピーダンス(interphase impedance、 R_{SEI})及び電子伝達インピーダンス(electron transfer impedance、 R_{CT})を測定した。前記最初のサイクルでの前記界面インピーダンス及び前記電子伝達インピーダンスは、各々1.65及び11.22Ωと計算された。また、前記250番目のサイクルでの前記界面インピーダンス及び前記電子伝達インピーダンスは、各々1.75及び11.65Ωと計算された。前記二次電池では、サイクル数が増加するほど、前記二次電池の構成要素に含まれる元素の移動及び拡散が発生する。これによって、前記二次電池内の抵抗が増加し、前記二次電池の充放電特性が低下する。しかしながら、本発明の実施形態に従う固体電解質を含む前記二次電池は、250番目のサイクルであっても、前記インピーダンスの増加量が比較的少ないことが観察された。したがって、本発明の実施形態に従う固体電解質を含む前記二次電池は、優れた化学的安定性を有することが確認され得る。

【0207】

図16は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質の、温度による圧電係数を示すグラフである。

【0208】

図16を参照すると、本発明の実験例に従う有機圧電物質が、相転移温度以前の範囲で圧電特性を示すことが確認され得る。この際、従来に主に使用される圧電物質のうち、無機物にはバリウムチタン酸化物($BaTiO_3$)、石英等があり、有機物にはPVDF等がある。従来前記圧電物質の圧電係数を下記の表3に示す。

【0209】

【表3】

圧電物質	圧電物質の種類	圧電係数(pC/N)
[001]方向、 $BaTiO_3$	無機物	90
PVDF	有機物	23
石英	無機物	5

【0210】

表3及び図16から分かるように、前記有機圧電物質は、常温で109pC/Nの圧電係数を有することができる。これによって、従来の圧電物質よりも前記有機圧電物質が、より高い圧電係数を有することが分かる。

【0211】

図16に示したように、前記有機圧電物質は、常温～110℃の温度範囲で105～125pC/Nの圧電係数を有することが確認された。また、前記有機圧電物質は、127℃で他の結晶構造に相転移が起こり、これによって、前記有機圧電物質は圧電特性を有しないことが確認された。

【0212】

図17は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質の、周波数による圧電係数を示すグラフである。

【0213】

図17を参照すると、前記有機圧電物質は25～250Hzの周波数範囲で105～125pC/Nの圧電係数を有することが確認された。また、前記周波数の値を増加又は減少

させて、前記有機圧電物質の圧電係数を確認した。この際、前記化合物は、各々の周波数に対応する圧電係数を有することが確認された。

【0214】

図18は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質の走査電子顕微鏡（SEM）イメージである。

【0215】

図18を参照すると、本発明の実験例に従う有機圧電物質の表面イメージを走査電子顕微鏡で撮影した。これによって、前記有機圧電物質は、常温で固体状態を有することが分かる。

【0216】

図19は、本発明の実施形態に従う有機圧電物質の圧電顕微鏡（PEM）イメージである。

10

【0217】

図19を参照すると、前記圧電顕微鏡のチップ（tip）で試料に電場を印加し、これによって前記試料で膨脹又は圧縮の物理的な変化を発生させ得る。前記物理的な変化によって前記圧電顕微鏡のチップの位置が変化して、圧電顕微鏡イメージが生成され得る。

【0218】

図19に示したように、本発明の実験例1-1に従う有機圧電物質の表面イメージが、圧電顕微鏡によって確認された。

【0219】

以下、前述した本発明の第2実施形態に従う固体電解質の、具体的な製造方法及び特性評価結果を説明する。

20

【0220】

実験例3-1に従う化合物の製造

アルキル基前駆体物質として、上記の<化学式21>で表示されるジクロロメタン（dichloromethane）を用意した。

【0221】

三角フラスコ内にアセトニトリル（acetonitrile）を提供し、前記ジクロロメタンを添加した後、常温で10分間攪拌してアルキル基前駆体溶液を製造した。この際、前記アルキル基前駆体溶液の製造は水分のないグローブボックスで行った。

30

【0222】

前記アルキル基前駆体溶液内に、チアゾリンを攪拌しながら点滴した後、均一に混合された溶液を常温で4日間ゆっくりと攪拌し、メチル基を有するチアゾリウム塩を製造した。

【0223】

回転式濃縮機（rotary concentrator）内に、前記チアゾリウム塩と、エチルアセテート（ethyl acetate）及びジエチルエーテル（diethyl ether）の溶媒とを提供し、洗浄工程を行った。

【0224】

三角フラスコ内に1Mのフッ酸（hydrofluoric acid）及び余分の水を添加した後、10分間攪拌して、フルオロハイドロジェネート前駆体を製造した。

40

【0225】

前記フルオロハイドロジェネート前駆体内に前記チアゾリウム塩を添加し、混合溶液を製造した。前記混合溶液を-70℃の温度で24時間の間放置させ、これによって、前記チアゾリウム塩及び前記フルオロハイドロジェネートが結合された化合物を製造した。

【0226】

前記化合物を窒素雰囲気下のグローブボックス内に提供した後、常温で2～3時間の間放置し、これによって、揮発性ガス（volatile gas）が除去されるようにした。以後、前記回転式濃縮機内に前記化合物を提供して乾燥工程を行い、実験例3-1に従う化合物を製造した。

【0227】

50

実験例 3-2 に従う化合物の製造

前述した実験例 3-1 と同一の方法により製造し、かつ前記アルキル基前駆体物質として前記ジクロロメタンの代わりに上記の<化学式 2 2>で表示されるエチルクロライド (e t h y l c h l o r i d e) を用意した。また、前記チアゾリウム塩の製造ステップで、常温で 4 日間反応させる代わりに、60~80℃の温度で 2~3 日間反応させて、実験例 3-2 に従う化合物を製造した。

【0228】

実験例 3-3 に従う化合物の製造

前述した実験例 3-1 と同一の方法により製造し、かつ前記アルキル基前駆体物質として、前記ジクロロメタンの代わりに上記の<化学式 2 3>で表示されるプロピルクロライド (p r o p y l c h l o r i d e) を用意した。また、前記チアゾリウム塩の製造ステップで、常温で 4 日間反応させる代わりに、60~80℃の温度で 2~3 日間反応させて、実験例 3-3 に従う化合物を製造した。

10

【0229】

実験例 3-4 に従う化合物の製造

前述した実験例 3-1 と同一の方法により製造し、かつ前記アルキル基前駆体物質として、前記ジクロロメタンの代わりに上記の<化学式 2 4>で表示されるブチルクロライド (b u t y l c h l o r i d e) を用意した。また、前記チアゾリウム塩の製造ステップで、常温で 4 日間反応させる代わりに、60~80℃の温度で 2~3 日間反応させて、実験例 3-4 に従う化合物を製造した。

20

【0230】

比較例 2-1 に従う化合物の製造

陽イオンとして、上記の<化学式 1 2>で表示されるホスホラニウム (P h o s p h o l a n i u m) を用意した。この際、前記 R₁ 及び R₂ は、各々下記の表 4 のアルキル基を示す。

【0231】

陰イオンとして、前述した実験例 3-1 に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 2-1 に従う化合物を製造した。

【0232】

比較例 2-2 に従う化合物の製造

陽イオンとして、上記の<化学式 3 1>で表示されるイミダゾリウム (I m i d a z o l i u m) を用意した。この際、前記 R₁ 及び R₂ は、各々下記の表 4 のアルキル基を示す。

30

【0233】

陰イオンとして、前述した実験例 3-1 に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 2-2 に従う化合物を製造した。

【0234】

比較例 2-3 に従う化合物の製造

陽イオンとして、上記の<化学式 3 0>で表示されるピロリジニウム (P y r r o l i d i n i u m) を用意した。この際、前記 R₁ 及び R₂ は、各々下記の表 4 のアルキル基を示す。

40

【0235】

陰イオンとして、前述した実験例 3-1 に従って製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 2-3 に従う化合物を製造した。

【0236】

比較例 2-4 に従う化合物の製造

陽イオンとして、上記の<化学式 1 5>で表示されるチアゾリジニウム (T h i a z o l i d i n i u m) を用意した。この際、下記の表 4 に示すように、前記 R₁ 及び R₂ は、各々窒素に結合されたアルキル基であり、硫黄には 2 つのメチル基を固定結合させた。

【0237】

50

陰イオンとして、前述した実験例 3-1 により製造されたフルオロハイドロジェネートを使用して、比較例 2-4 に従う化合物を製造した。

【0238】

図 20 は、本発明の実験例 3-1 ～実験例 3-4 に従う化合物のイオン伝導度を測定したグラフである。

【0239】

図 20 を参照すると、実験例 3-1 ～実験例 3-4 に従う化合物のイオン伝導度が測定された。図 20 に示したように、常温で実験例 3-1 に従ってメチル基を有する場合、 45 mS/cm^2 と測定され、実験例 3-2 に従ってエチル基を有する場合、 74 mS/cm^2 と測定され、実験例 3-3 に従ってプロピル基を有する場合、 18.9 mS/cm^2 と測定され、実験例 3-4 に従ってブチル基を有する場合、 6.8 mS/cm^2 と測定された。

10

【0240】

本発明の実験例 3-1 ～実験例 3-4 に従う化合物は、高いイオン伝導度を有することが確認されており、特に、実験例 3-2 に従ってエチル基を有する場合、最も高いイオン伝導度を有することが確認された。

【0241】

比較例 2-1 ～比較例 2-4 に従う化合物の常温でのイオン伝導度を測定し、下記の表 4 に示す結果を得た。

【0242】

下記の表 4 から分かるように、比較例 2-1 ～比較例 2-4 に従う化合物と比較して、本発明の実験例 3-2 に従ってエチル基を有するチアゾリウム及びフルオロハイドロジェネートが結合された化合物の場合、格段に高いイオン伝導度を有することが確認され得る。

20

【0243】

30

40

50

【表 4】

	陽イオン	アルキル基	イオン伝導度 (mS/cm ²)
比較例 2-1	ホスホラニウム	メチル基/エチル基	2
		メチル基/プロピル基	35
		メチル基/ブチル基	16
		エチル基/ブチル基	45
		メチル基/メチル基	24
比較例 2-2	イミダゾリウム	メチル基/エチル基	14
		メチル基/プロピル基	6.5
		メチル基/ブチル基	8.9
		エチル基/ブチル基	2.5
比較例 2-3	ピロリジニウム	メチル基/エチル基	7
		メチル基/プロピル基	65.3
		メチル基/ブチル基	14.5
		エチル基/ブチル基	20
		メチル基/メチル基	0.9
比較例 2-4	チアゾリジニウム	メチル基/エチル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	60
		メチル基/プロピル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	19.6
		メチル基/ブチル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	28.7
		エチル基/ブチル基 (N) + メチル基 2 つ (S)	5.8

【0244】

図21は、本発明の実験例3-1に従う化合物の示差走査熱量法（DSC）によるグラフである。

【0245】

図21を参照すると、実験例3-1に従う化合物について、温度による状態変化が観察される。具体的に、図3に示したように、 -14°C ～ 110°C の間で第1結晶相を有し、 -80°C ～ -14°C の間で第2結晶相を有することが確認され得る。

【0246】

図22は、本発明の実験例3-1に従う化合物の電位窓（Electrochemical window）を測定したグラフである。

【0247】

図22を参照すると、実験例3-1に従う化合物の場合、約 -3V ～ $+3\text{V}$ まで約 6V の範囲で電位窓を有することが確認され得る。

【0248】

即ち、本発明の実施形態に従って、チアゾリウムを含む陽イオン及びフルオロハイドロジェネートを含む陰イオンが製造された化合物は、広い温度範囲で固体状態を維持すると共に、電気化学的安定性及び高イオン伝導度を有することが確認され得る。

【0249】

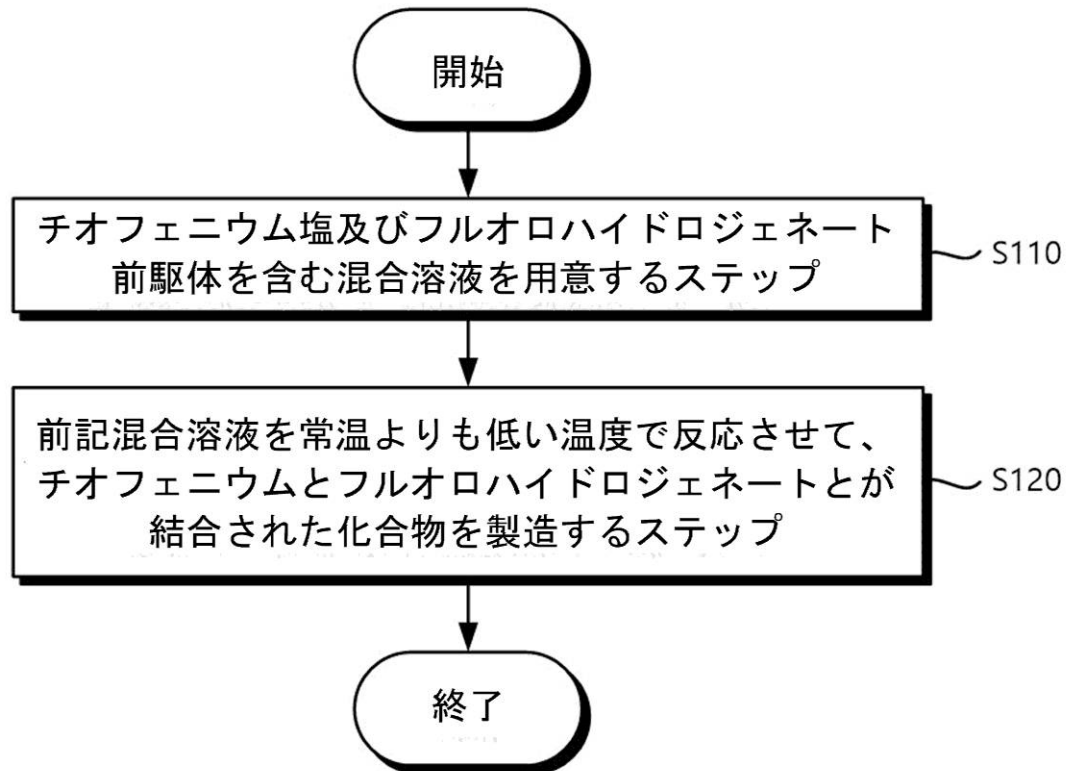
以上、本発明を好ましい実施形態を使用して詳細に説明したが、本発明の範囲は特定の実施形態に限定されるのではなく、添付の特許請求範囲により解釈されるべきである。また、この技術分野で通常の知識を習得した者であれば、本発明の範囲から逸脱することなく、多い修正及び変形が可能であることを理解すべきである。

【産業上の利用可能性】

【0250】

本発明の実施形態に従う固体電解質及びこれを含む二次電池は、携帯用電子機器、電気自動車、ESS等、多様な産業分野に使用され得る。

【図1】



10

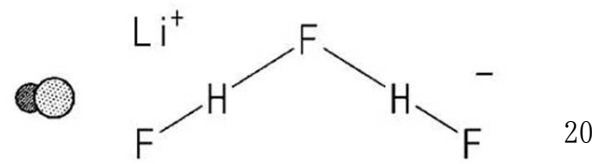
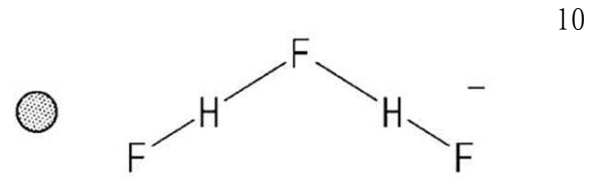
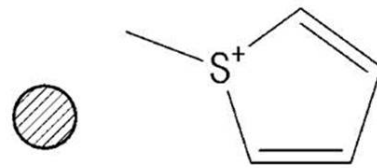
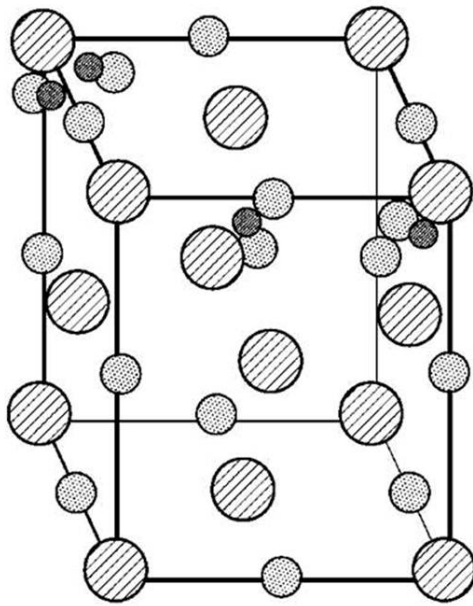
20

30

40

50

【図 2】



10

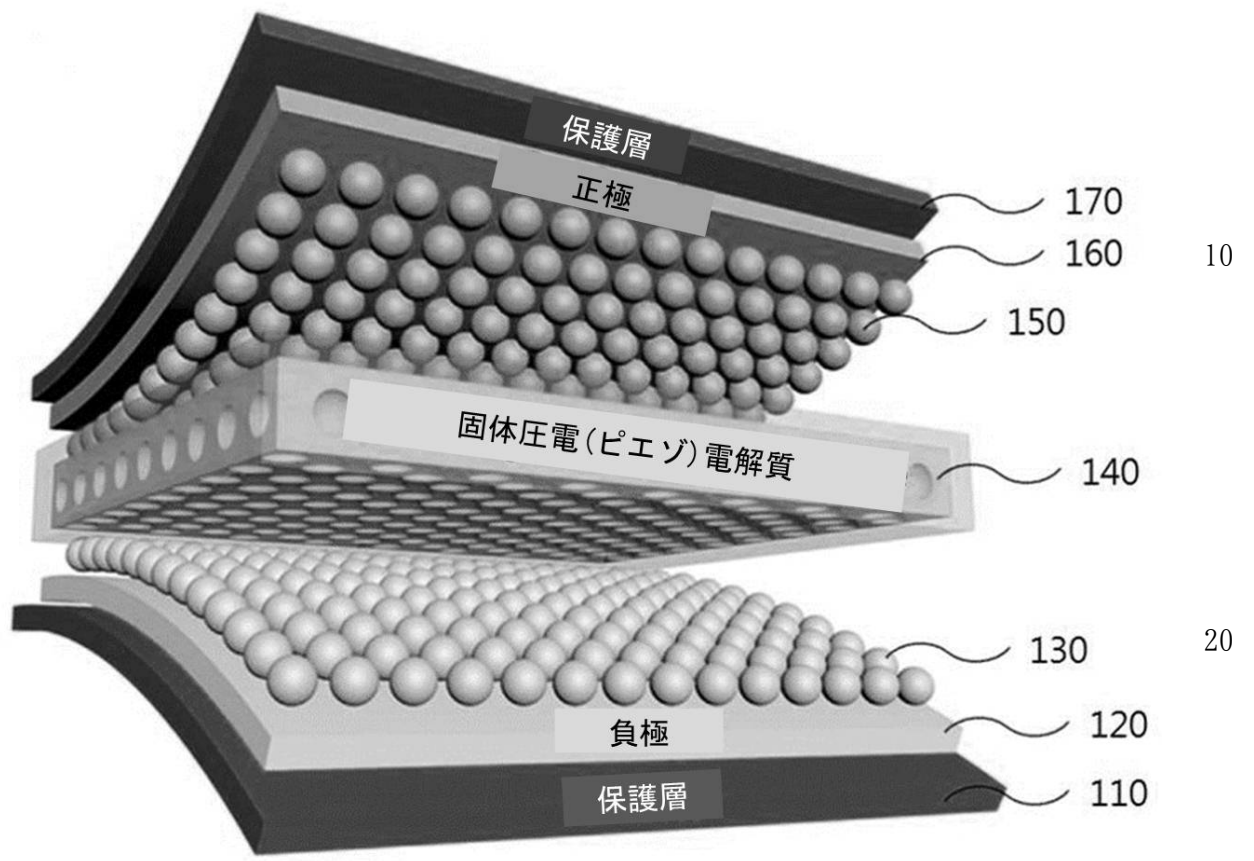
20

30

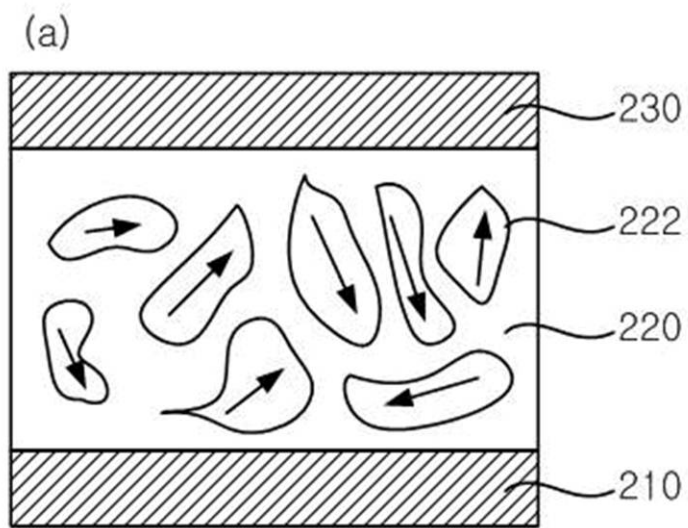
40

50

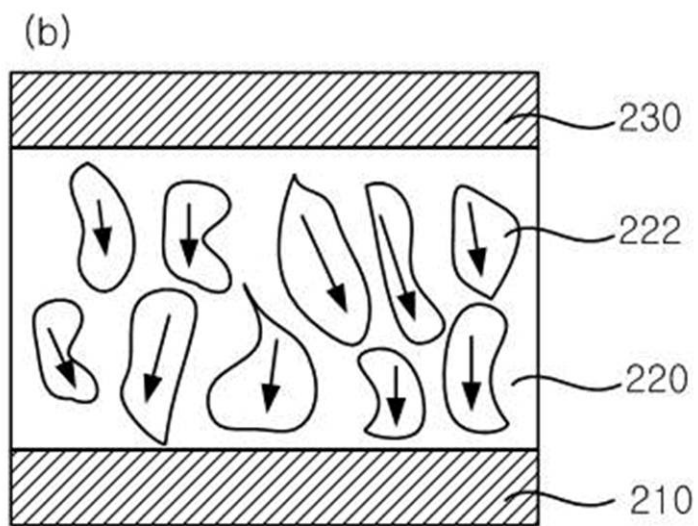
【図3】



【図4】



10



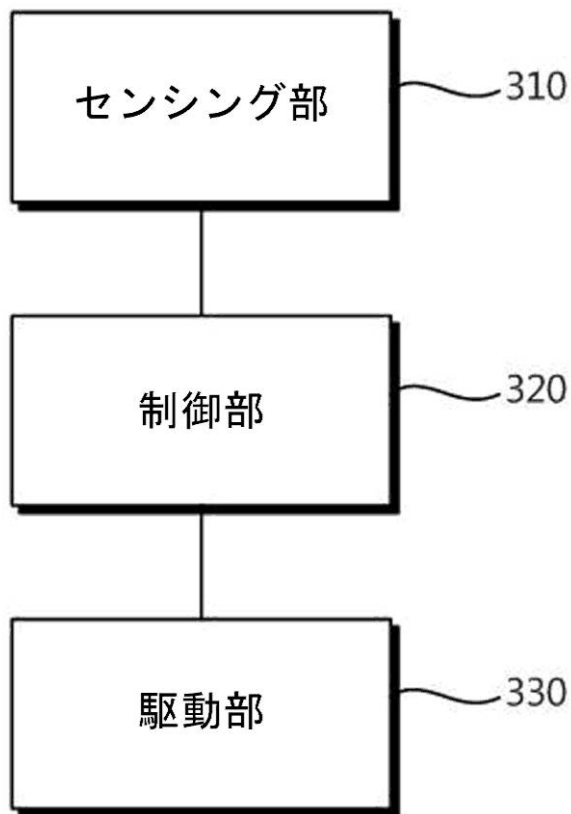
20

30

40

50

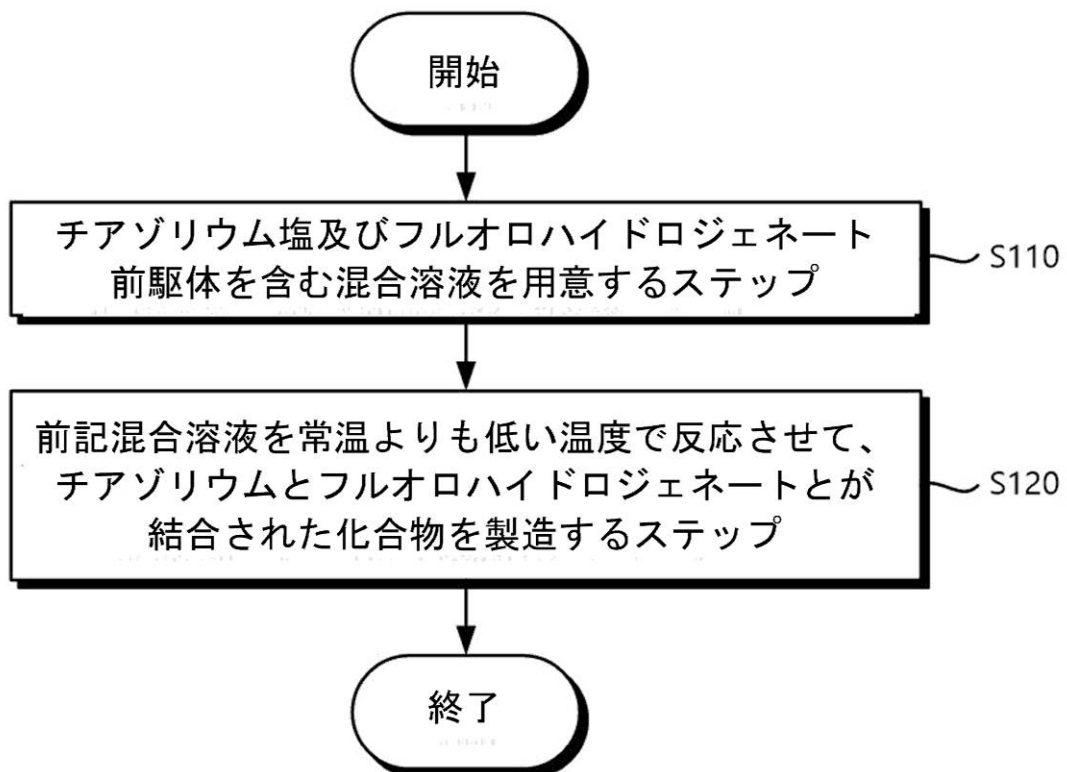
【図5】



10

20

【図6】

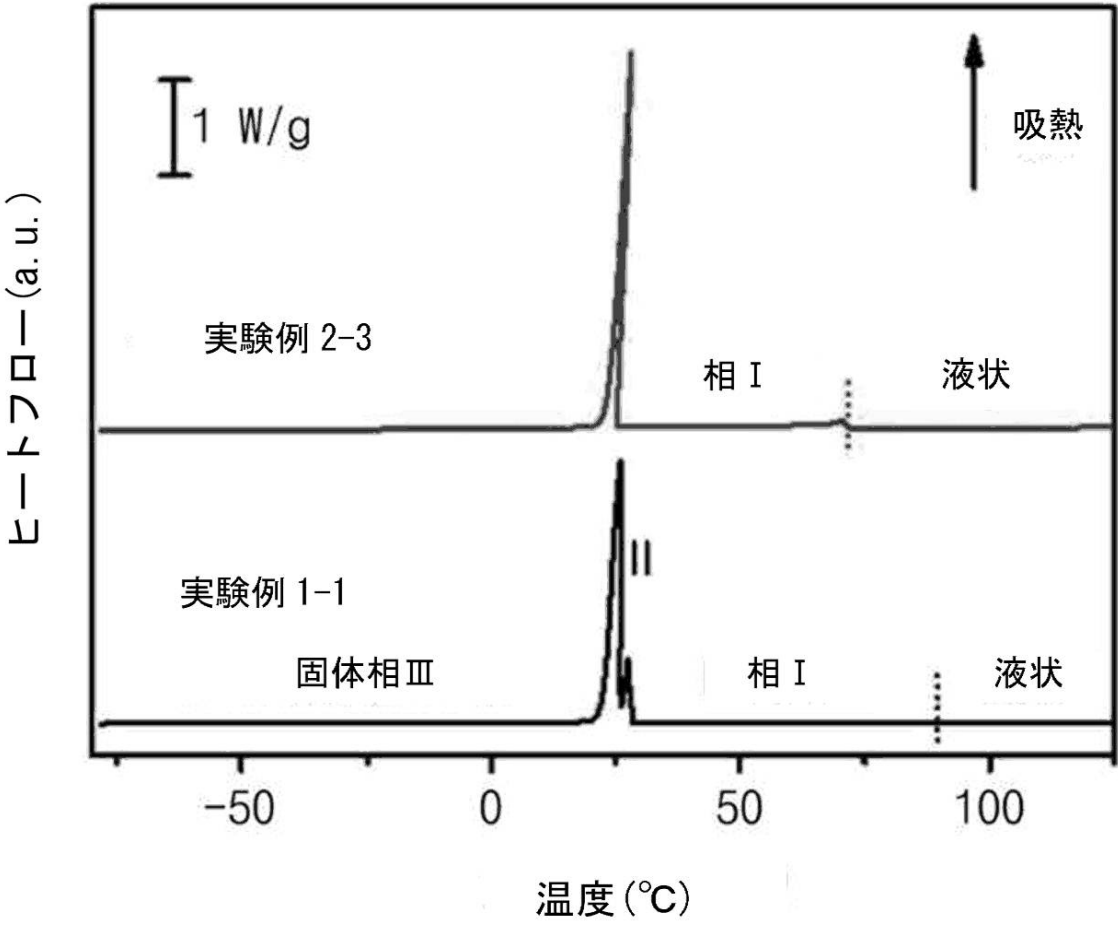


30

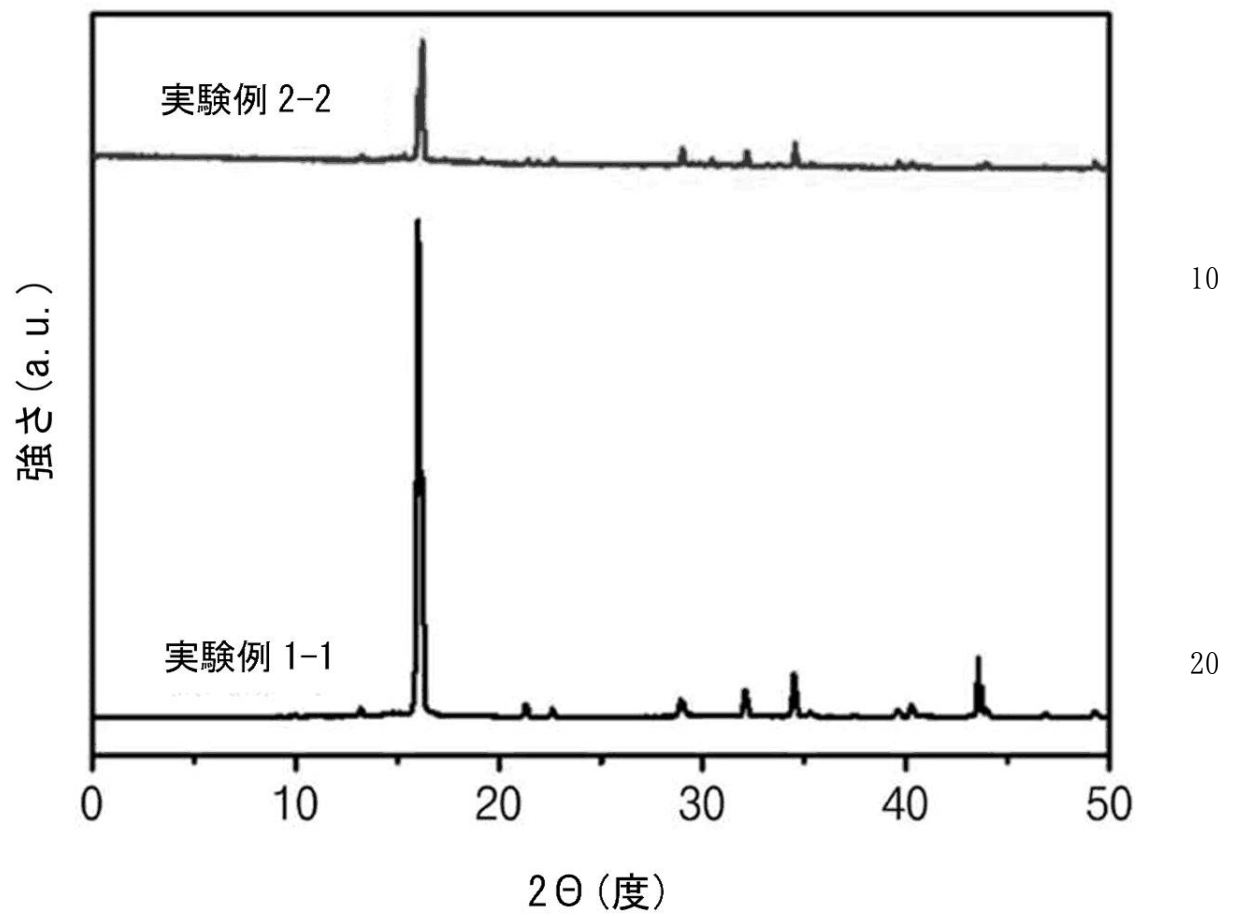
40

50

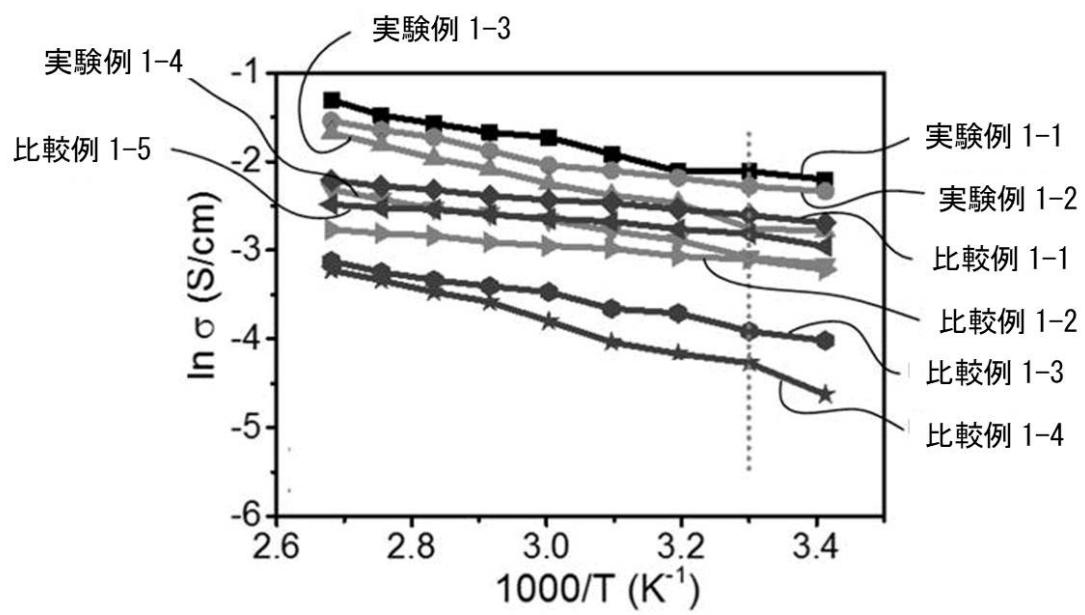
【図 7】



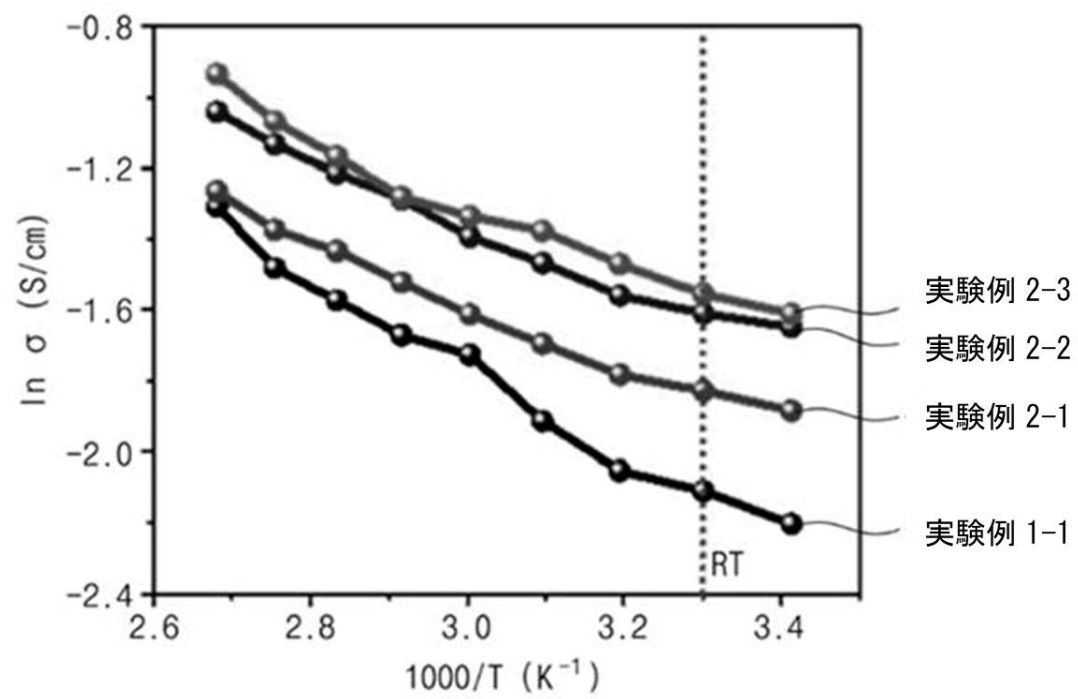
【図 8】



【図 9】



【図10】



10

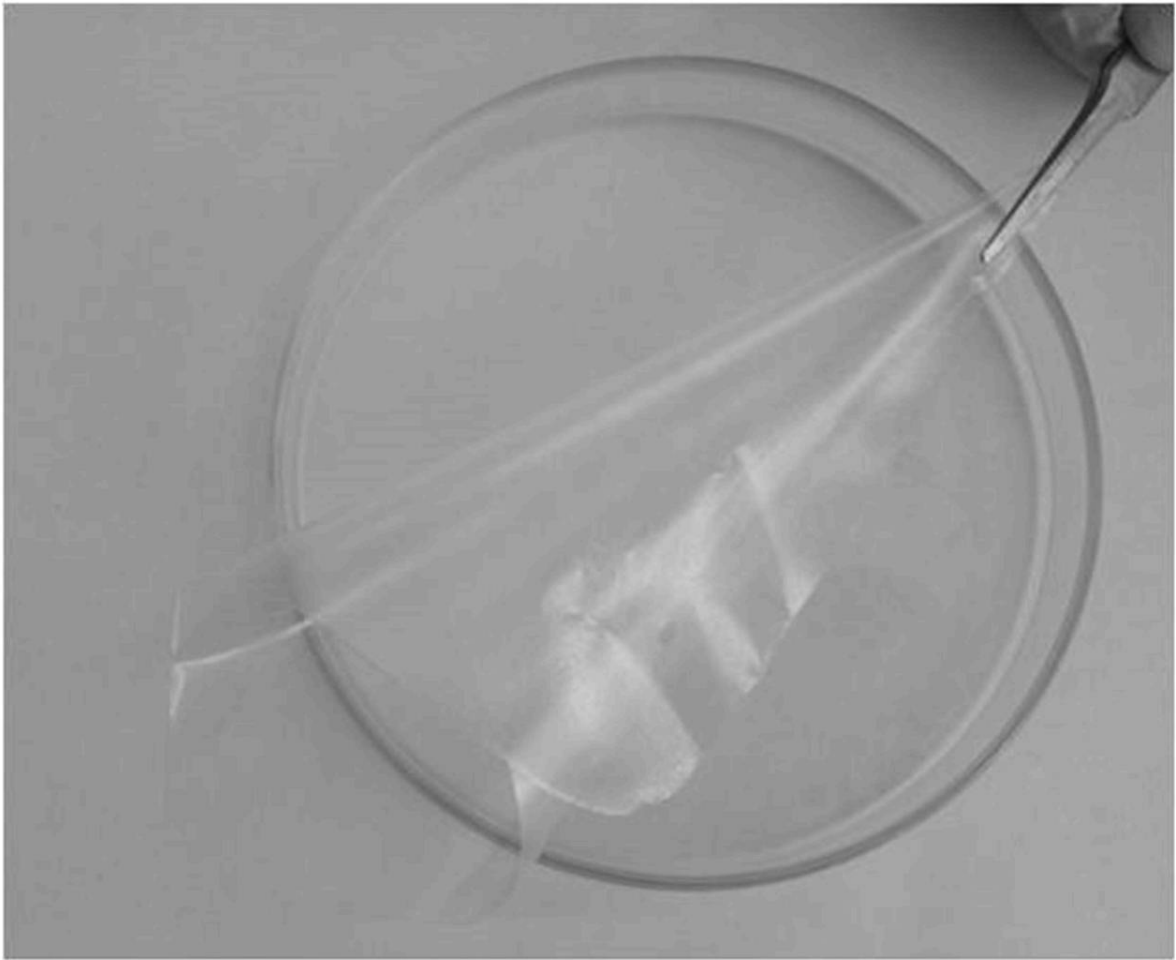
20

30

40

50

【図 11】



10

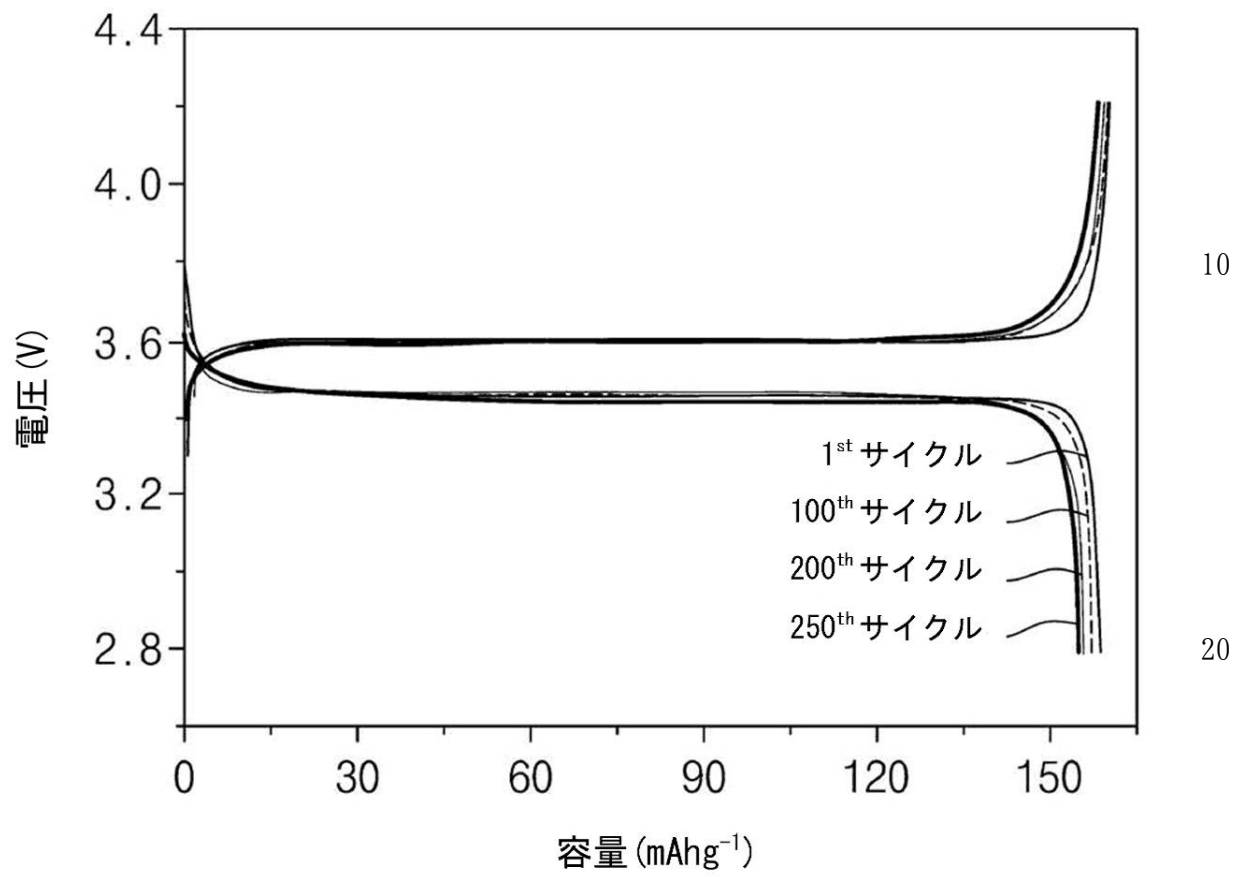
20

30

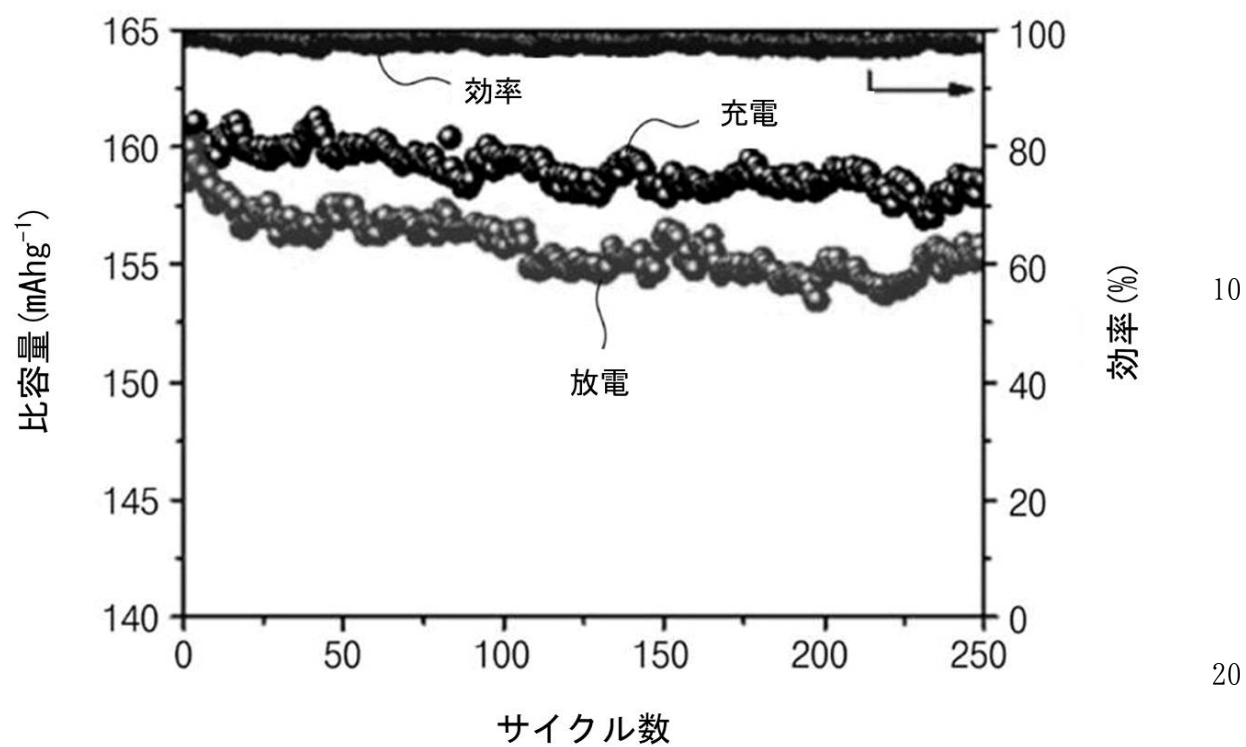
40

50

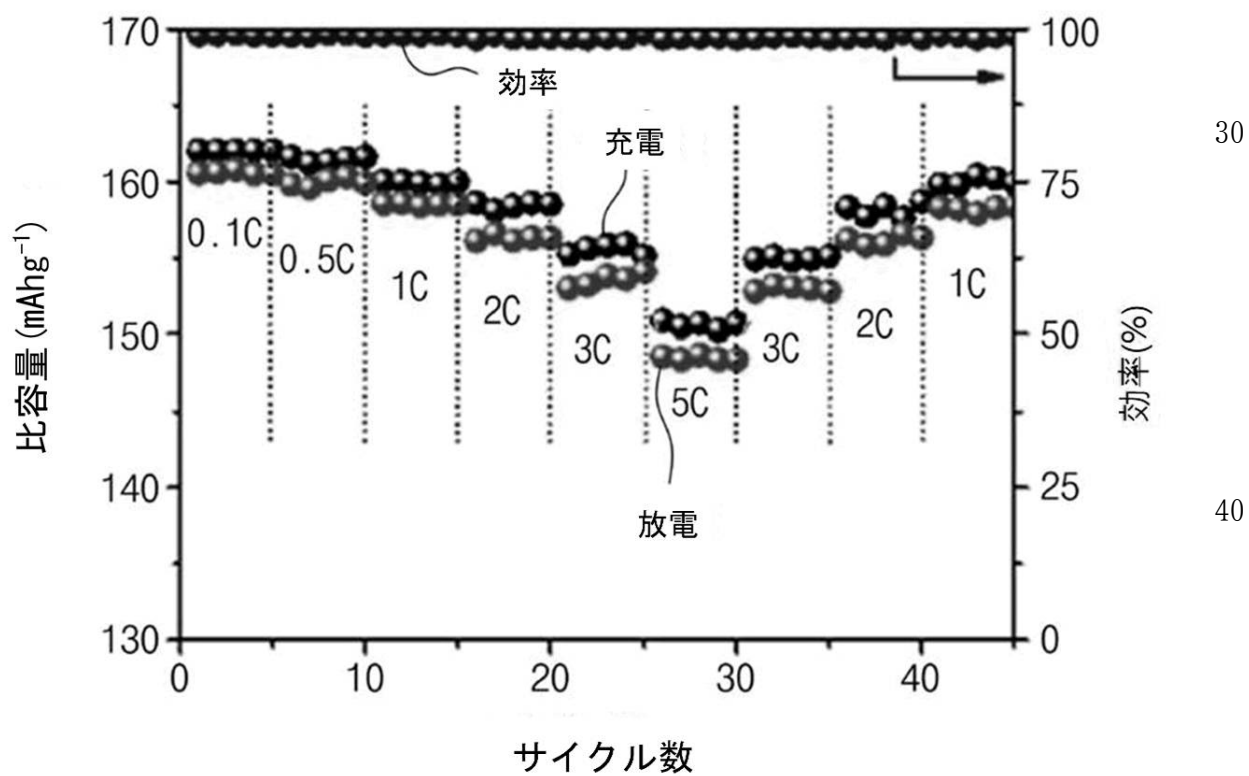
【図 1 2】



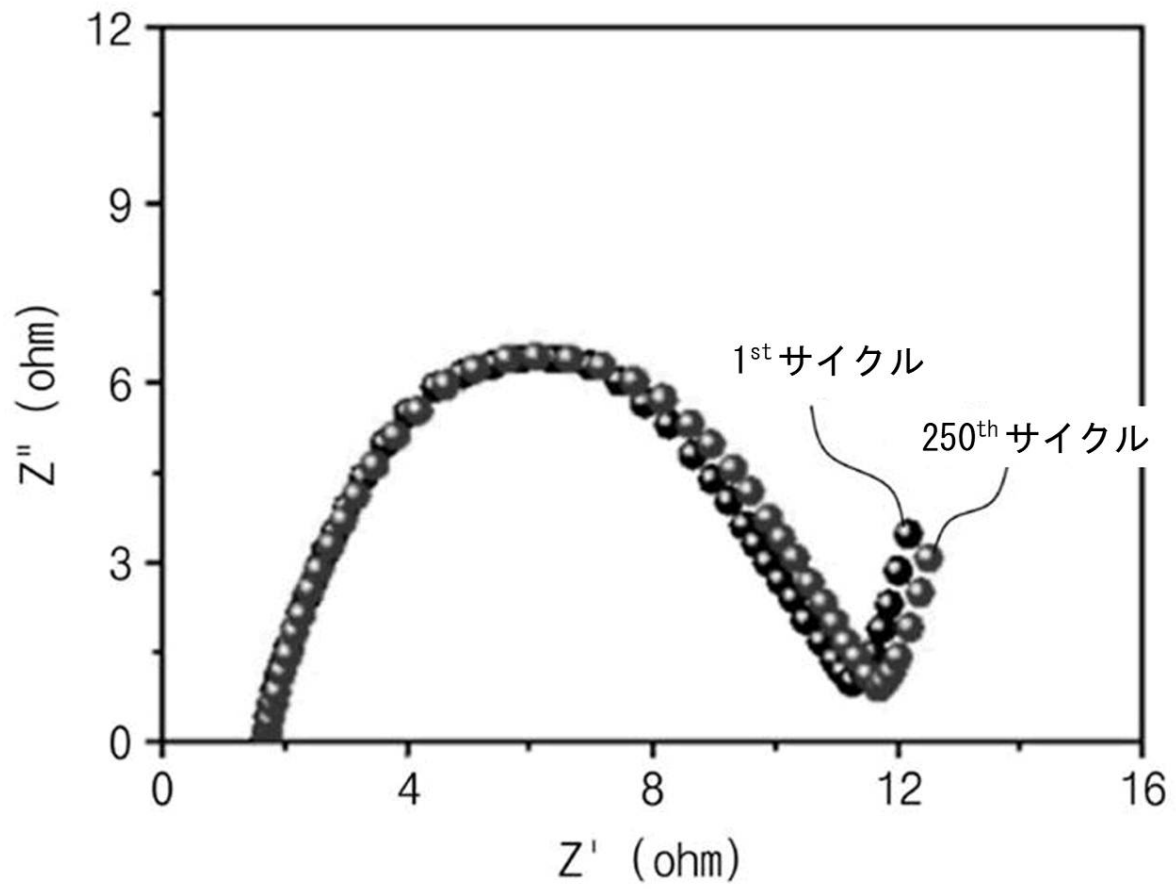
【図13】



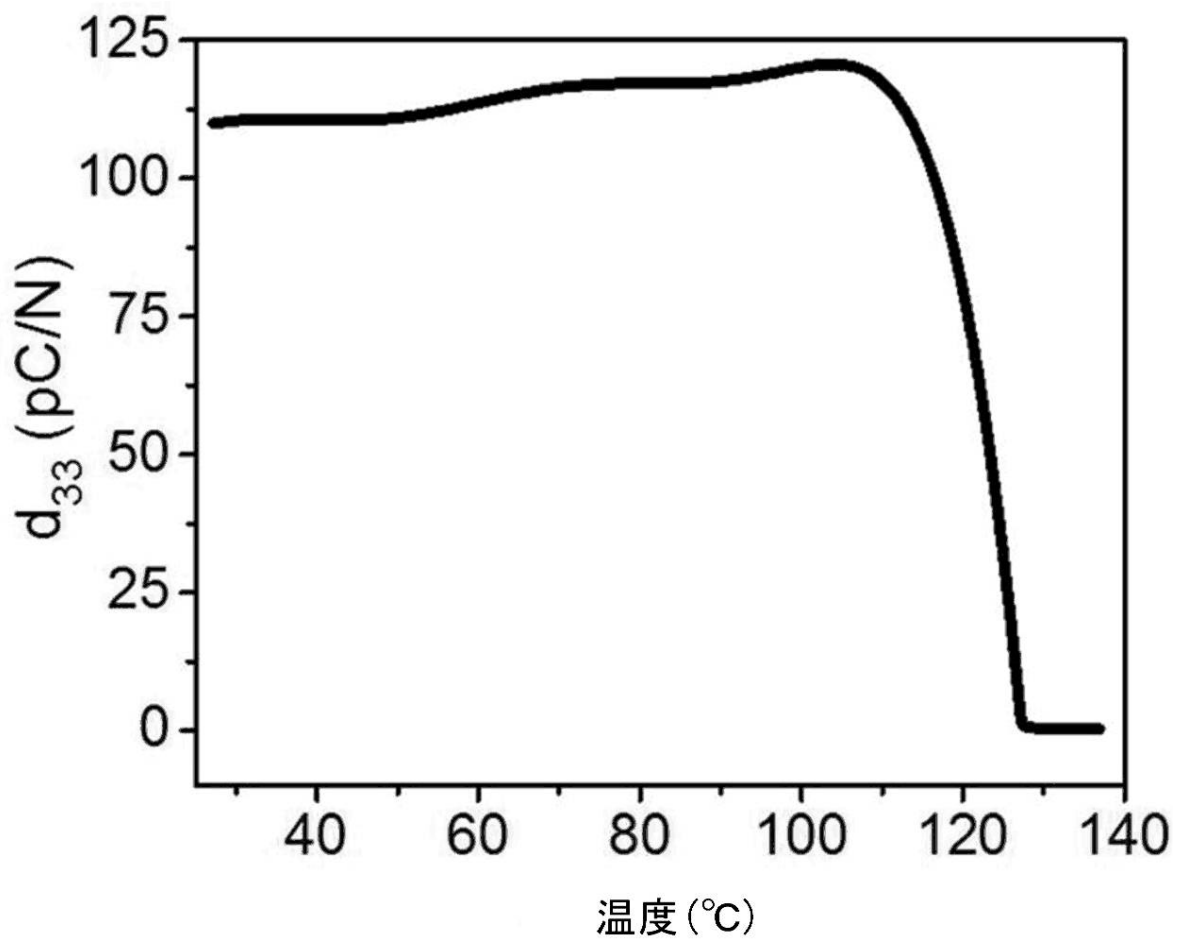
【図14】



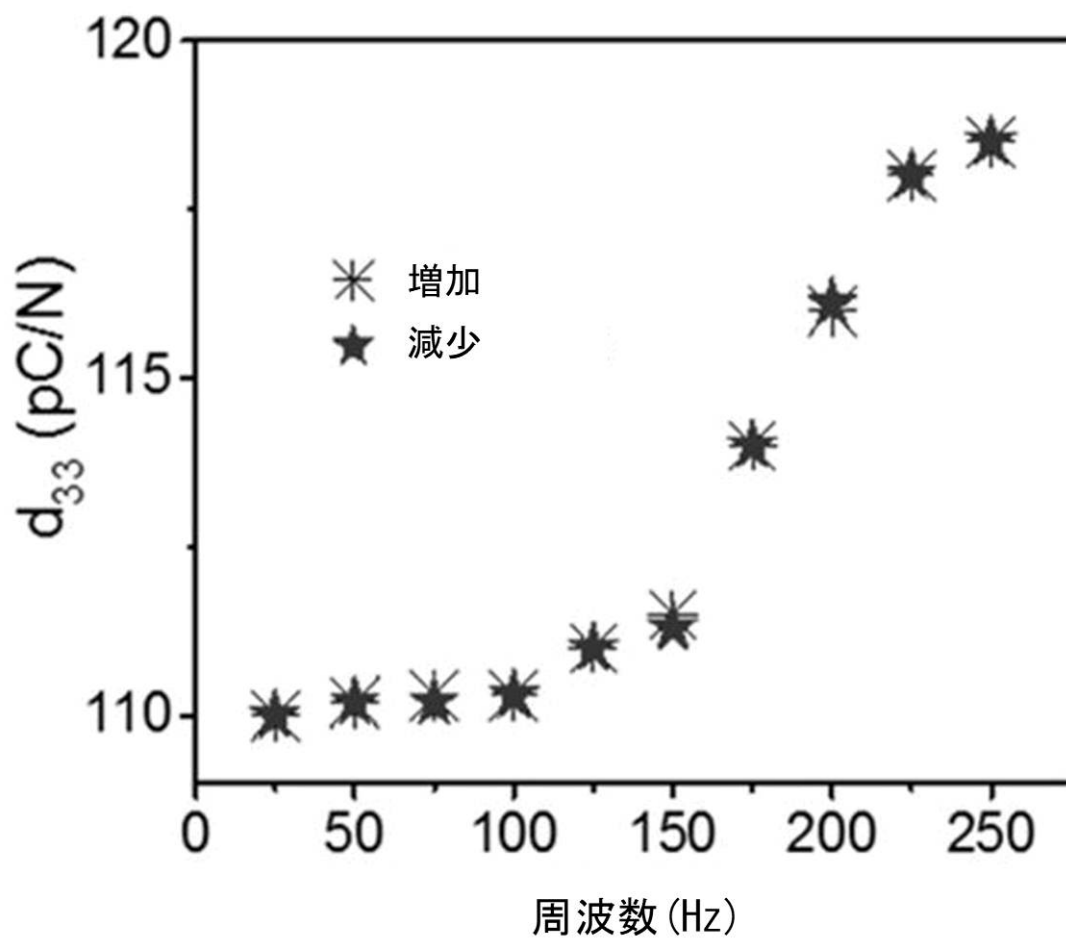
【図15】



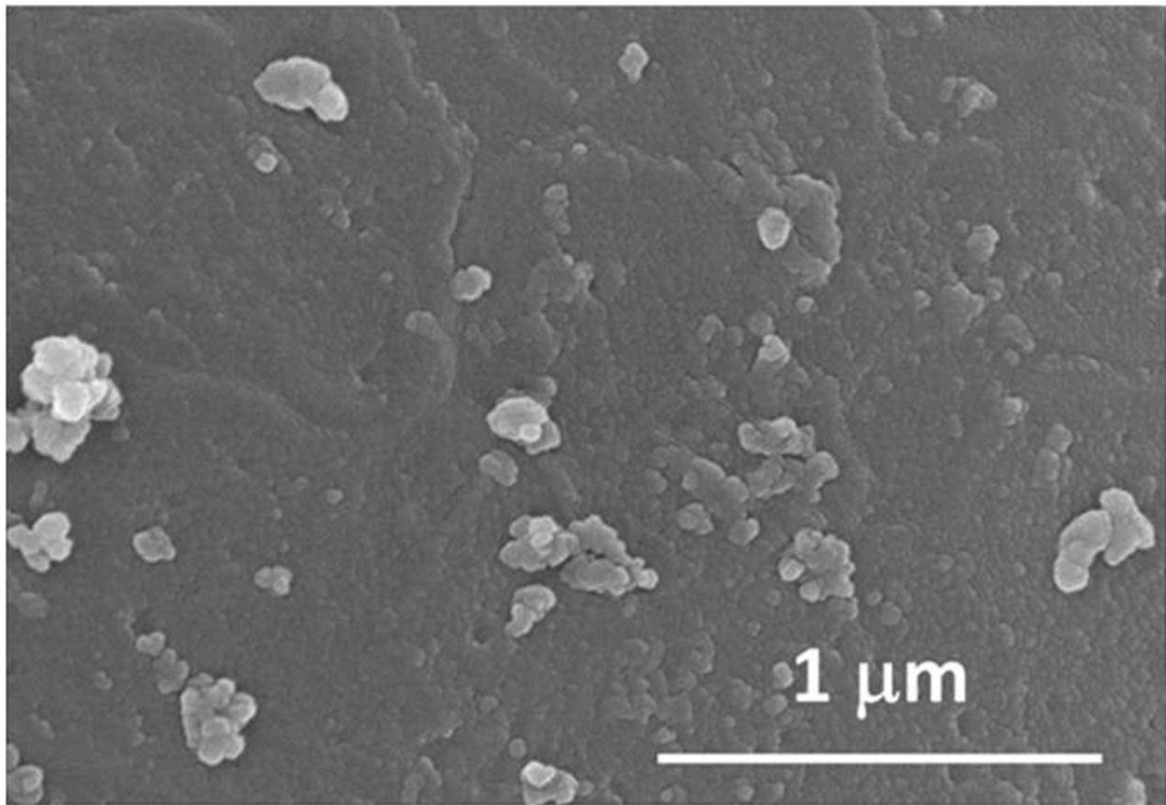
【図16】



【図 17】



【図18】



10

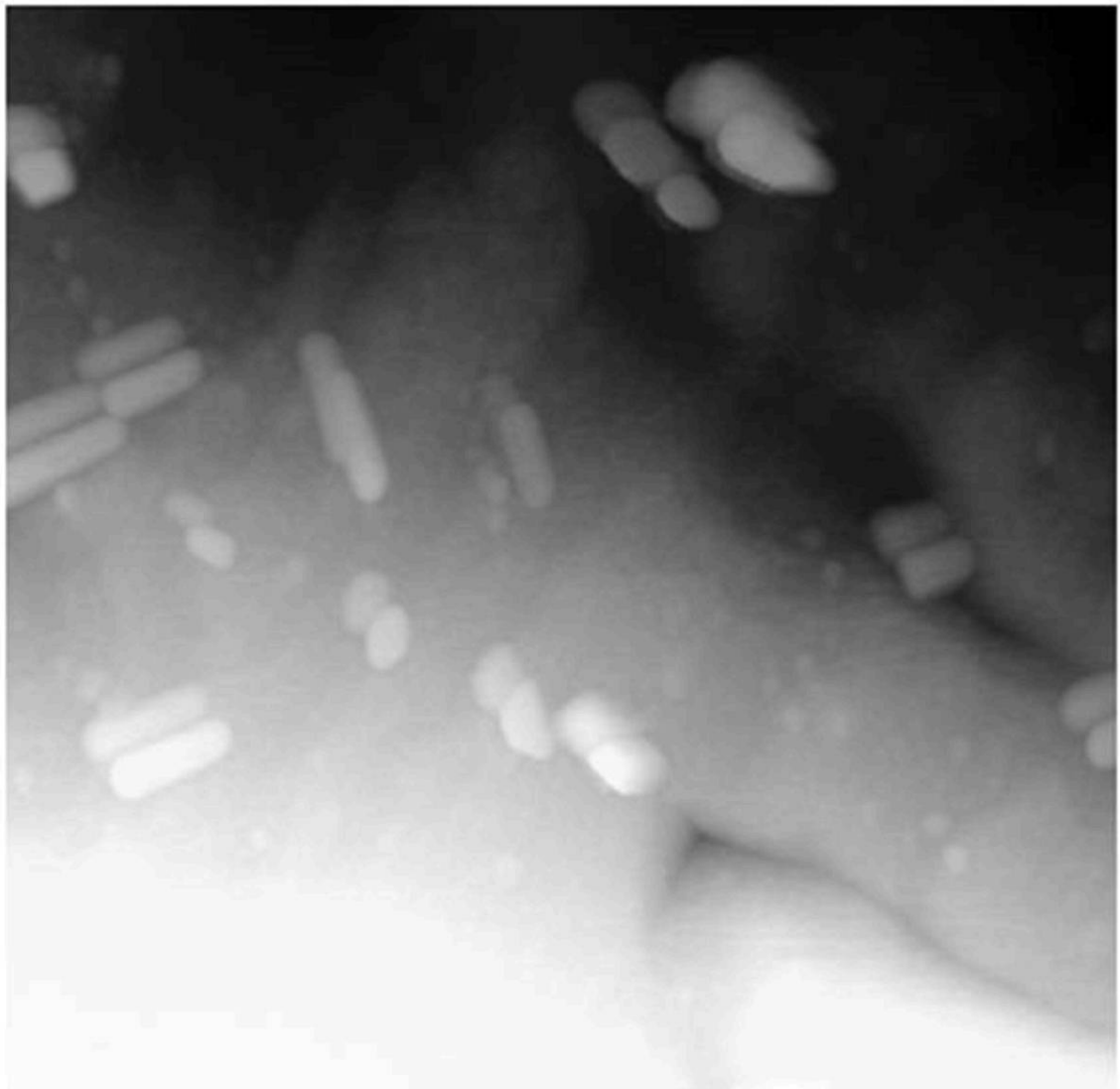
20

30

40

50

【図19】



10

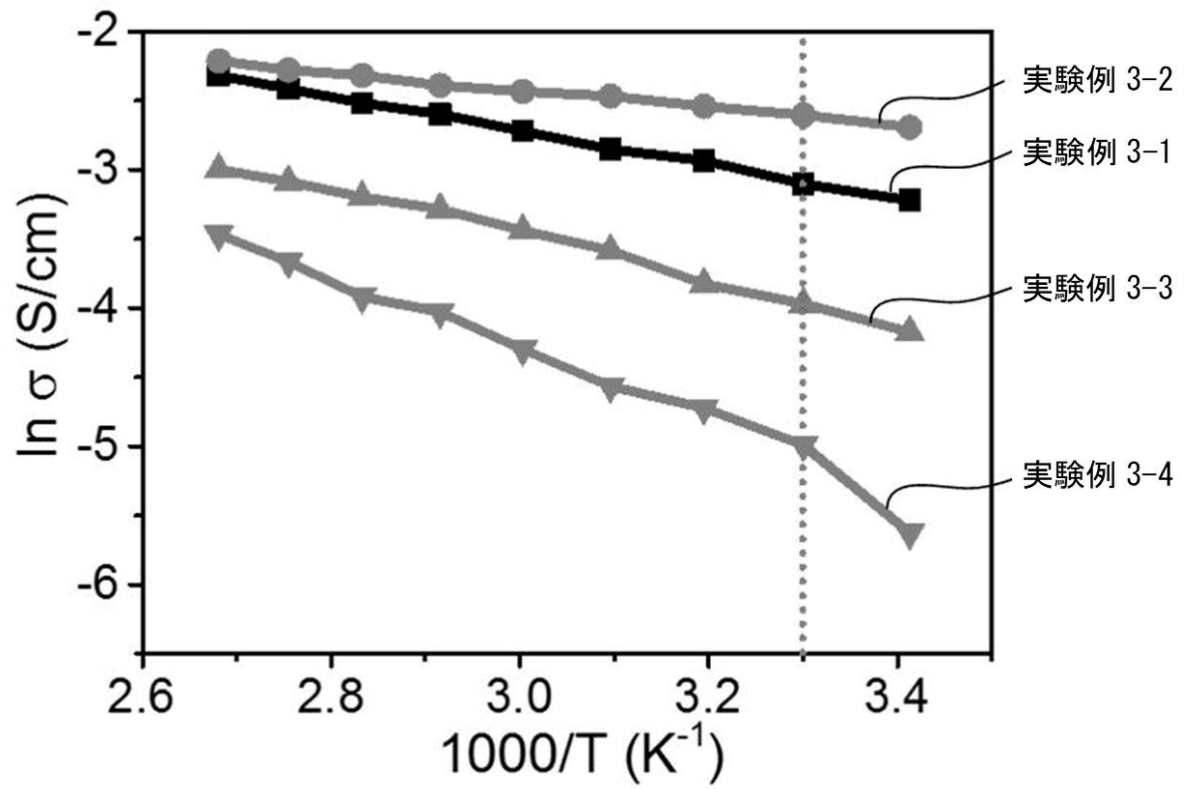
20

30

40

50

【図 20】



10

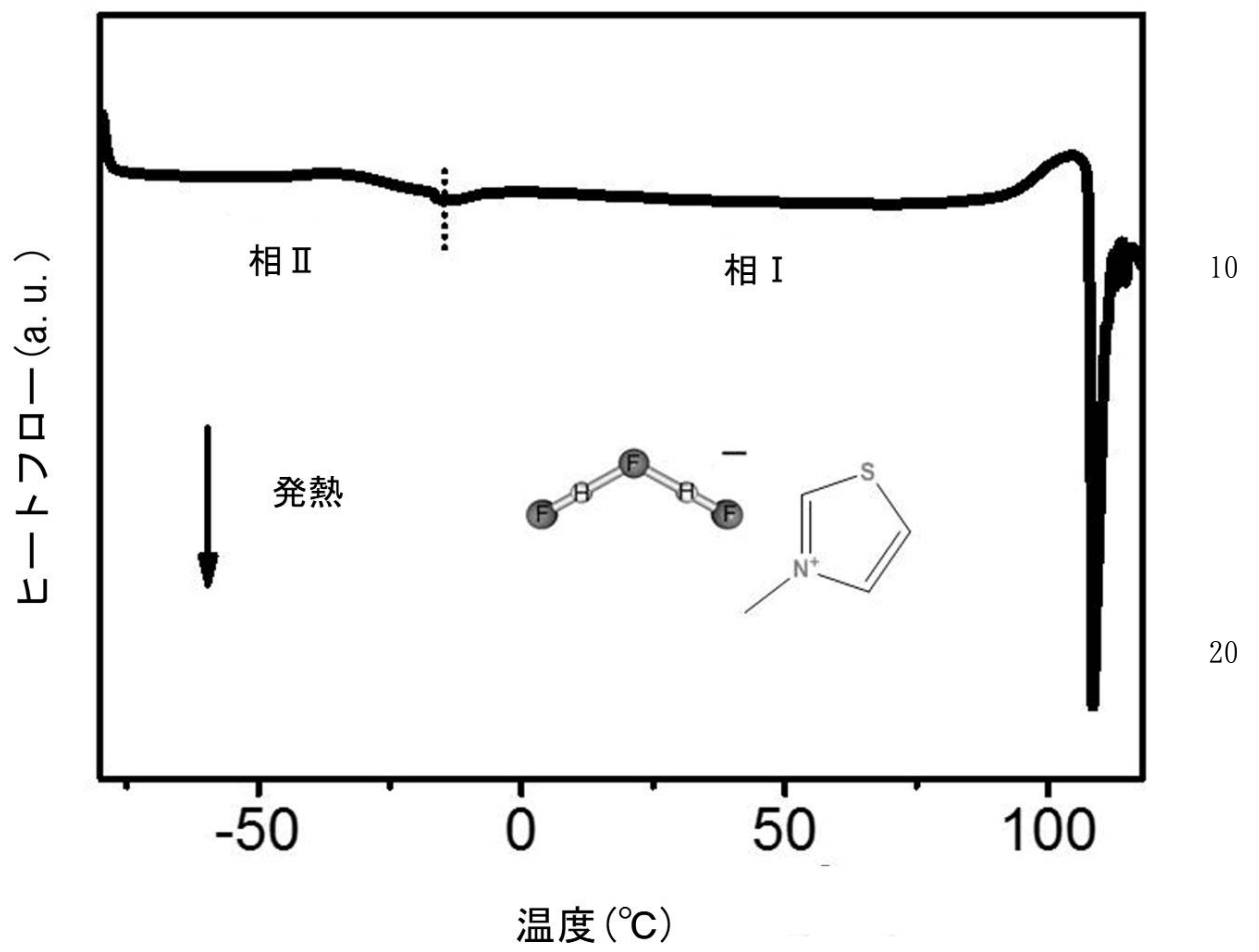
20

30

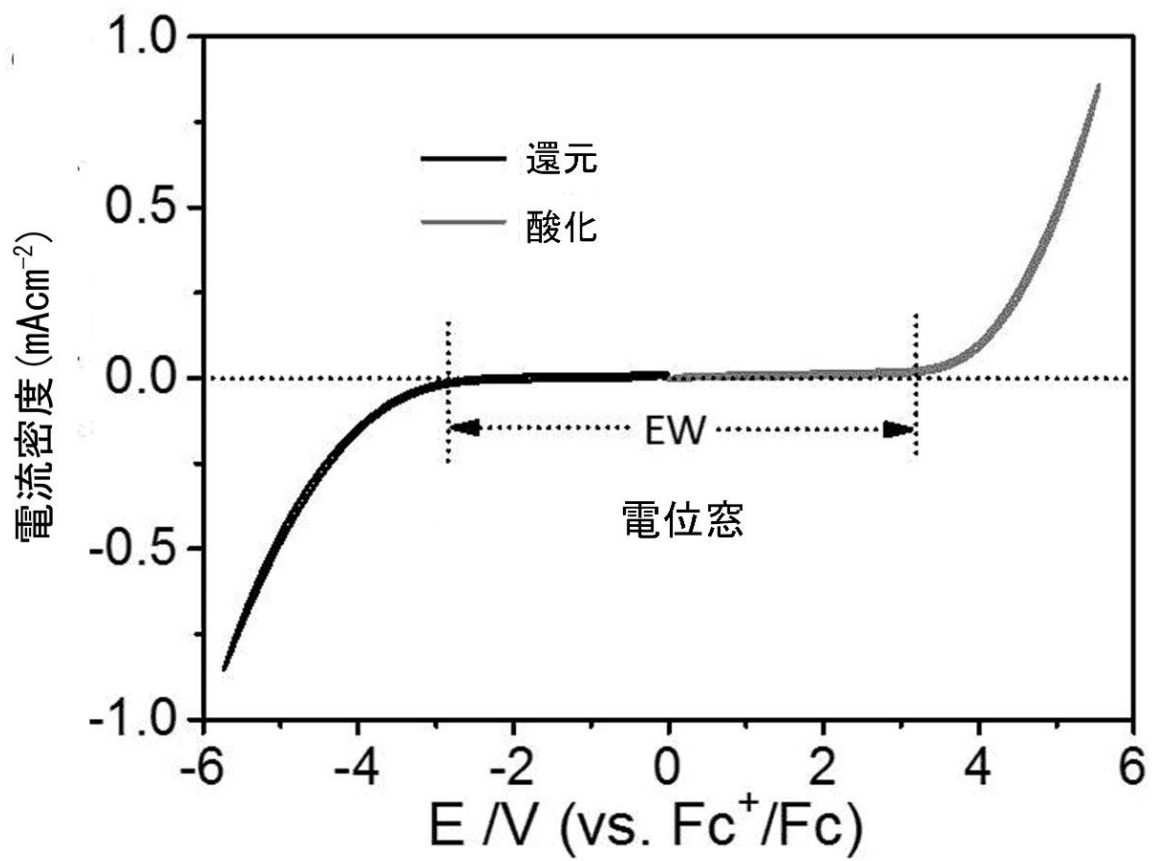
40

50

【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

(72)発明者 イ ジョンホ

大韓民国 15588 ギョンギド アンサンシ サンロクグ ハンヤンデハクロ 55 エンジ
ニアリング・ビルディング 5、408

(72)発明者 シンデ, サムバジ シバジ

大韓民国 15588 ギョンギド アンサンシ サンロクグ ハンヤンデハクロ 55 エンジ
ニアリング・ビルディング 1、219

(72)発明者 ギム ドンヒョン

大韓民国 15588 ギョンギド アンサンシ サンロクグ ハンヤンデハクロ 55 エンジ
ニアリング・ビルディング 1、219

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 国際公開第2016/031961 (WO, A1)

米国特許出願公開第2011/0262816 (US, A1)

国際公開第2019/188358 (WO, A1)

萩原 理加 他, フルオロハイドロジェネートイオンを対イオンとするイオン液体, The Electrochemical Society of Japan, 日本, 2013年09月05日, 81, 698-701

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0564

H01M 10/052

H01B 1/06

H01B 13/00

C07D 333/46