



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월27일

(11) 등록번호 10-2583474

(24) 등록일자 2023년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/056 (2022.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0188168

(22) 출원일자 2020년12월30일

심사청구일자 2020년12월30일

(65) 공개번호 10-2022-0096048

(43) 공개일자 2022년07월07일

(56) 선행기술조사문헌

US20160049690 A1

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박종혁

서울특별시 서초구 반포대로 275, 101동 2601호(반포동, 래미안퍼스티지아파트)

전영민

서울특별시 영등포구 여의대방로31길 12, 202호(신길동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 13 항

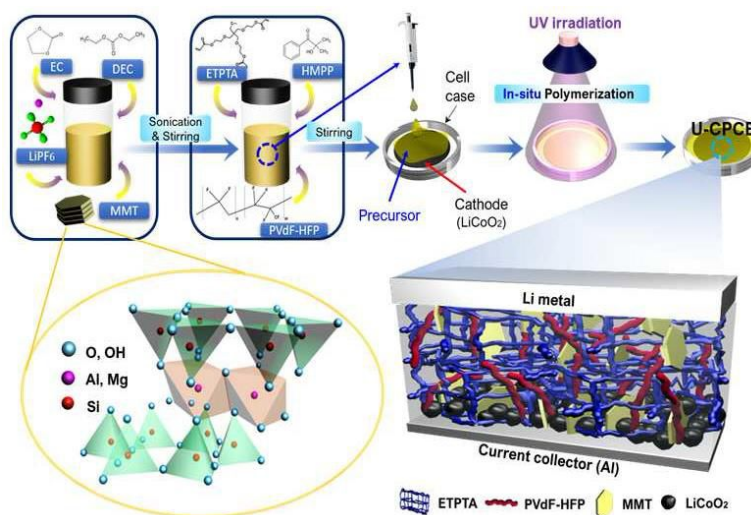
심사관 : 류천수

(54) 발명의 명칭 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가교 고분자 및 비가교 고분자를 포함하는 반상호침투 고분자 네트워크(semi-interpenetrating polymer network); 상기 반상호침투 고분자 네트워크에 분산되어 있는 박리된 상태의 점토광물; 및 리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액;을 포함하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질과 이를 포함하는 이차전지가 제공된다. 이에 의하여 이온전도도와 리튬 또는 소듐 양이온의 수율이 높고, 견고하고 유연하며, 텐드라이트 형성을 억제하여 사이클 특성이 향상될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

H01M 2300/0091 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711060993
과제번호	2018M301A1058624
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	하이퍼 이온 이송 채널 기반 초이온 전도성 유연 소재
기 여 율	1/1
과제수행기관명	성균관대학교 산학협력단
연구기간	2008.07.01 ~ 2023.12.31
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

가교 고분자 및 비가교 고분자를 포함하는 반상호침투 고분자 네트워크(semi-interpenetrating polymer network);

상기 반상호침투 고분자 네트워크에 분산되어 있는 박리된 상태의 점토광물; 및

리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액;을 포함하고,

상기 박리된 상태의 점토광물은 몬모릴로나이트이고,

상기 몬모릴로나이트는 유기화된 몬모릴로나이트이고,

상기 유기화된 몬모릴로나이트는 상기 반상호침투 고분자 네트워크 100중량부에 대하여, 1 내지 3중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가교 고분자는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), TMPTA(trimethylolpropane triacrylate), PETA(Pentaerythritol triacrylate), PEGDA (Poly(ethylene glycol)diacrylate), PEGDMA (Poly(ethylene glycol) dimethacrylate), PPGDA (Poly(propylene glycol) diacrylate), 및 PPGDMA(Poly(propylene glycol) dimethacrylate) 중에서 선택된 어느 하나의 가교성 단량체의 중합체인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비가교 고분자는 PVdF-HFP(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene), PEO(polyethylene oxide), PVdF(polyvinylidenefluoride), PAN(polyacrylonitrile), PEI(Polyethyleneimine), PMMA(polymethyl methacrylate), PBA(polybutyl acrylate), PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVA(polyvinyl acetate) 및 EVA(ethylene vinyl acetate) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반상호침투 고분자 네트워크는 가교 고분자 100중량부에 대하여 비가교 고분자 25 내지 45중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{C}_{11}\text{O}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 ,

LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 소듐염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaTiF_4 , NaVF_5 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{NaB}_{10}\text{C}_{11}\text{O}$, $\text{NaB}_{12}\text{Cl}_{12}$, NaCF_3COO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 및 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질.

청구항 9

삭제

청구항 10

(a) 리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액에 층상형 점토광물을 분산시킨 후 초음파 처리하여 층상형 점토광물을 박리시키는 단계;

(b) 단계 (a)의 결과물에 가교성 단량체, 비가교 고분자 및 광개시제를 혼합하여 고분자-점토 나노복합체 전해질 전구체를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 고분자-점토 나노복합체 전해질 전구체에 자외선 조사하여 상기 가교성 단량체를 자외선 경화시키는 단계;를 포함하고,

상기 층상형 점토광물은 유기화된 몬모릴로나이트이고,

단계 (b)에서, 반상호침투 고분자 네트워크를 구성하는 상기 가교성 단량체 및 비가교 고분자 100중량부에 대하여, 박리된 상태의 유기화된 몬모릴로나이트 1 내지 3중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 제1항의 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸 프로피오네이트(MP), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL) 및 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 광개시제는 HMPP(1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl propaneone), 클로로아세트페논(Chloroacetophenone), 디에톡시아세트페논(Diethoxy Acetophenone), 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone), α -아미노 아세트페논(α -Amino Acetophenone), 벤조인 에테르(Benzoin Ether), 벤조페논(Benzophenone) 및 2-ETAQ(2-ethylAnthraquinone) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

단계 (a)에서, 리튬염은 LiPF_6 , 소듐염은 NaClO_4 , 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸 카보네이트(DEC)를 혼합하여 사용하고, 층상형 점토광물은 Cloisite 20A를 사용하고,

단계 (b)에서, 가교성 단량체는 ETPTA, 비가교 고분자는 PVdF-HFP, 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-

methylpropiophenone), 반상호침투 고분자 네트워크에서 가교성 단량체와 비가교 고분자의 중량비는 가교 고분자 100중량부에 대하여 비가교 고분자 40 내지 45중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항, 제7항 및 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질을 포함하는 이차전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬이차전지 또는 소듐이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 16

제14항의 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 고분자 전해질 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지 또는 소듐이차전지용 고분자 전해질 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충전식 리튬이온전지(LIB)는 경량, 높은 에너지 밀도 및 안정적인 사이클링 성능으로 인해 전기 자동차 및 휴대용 전자 장치에 가장 편리하고 유망한 에너지 저장 시스템으로 여겨진다. LIB의 많은 장점에도 불구하고 열 폭주와 같은 안전 문제가 있으며 액체 유기 용매로 인해 수많은 셀 설계에 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 고체 전해질은 우수한 열 안정성과 용액 누출에 대한 안전성을 제공할 뿐만 아니라 고용량이 유망한 Li 금속 애노드를 사용할 가능성을 제공하기 때문에 가연성 액체 전해질의 대안으로 고려된다.

[0003] 그러나 전제 조건은 주변 온도에서 최소한의 전지 성능과 기계적 강도이다. 따라서 액체 전해질에 필적하는 이온 전도도를 달성하는 것이 고체 전해질 기반 LIB의 성공을 위한 핵심 기능이다. 겔 폴리머 전해질(GPE)은 우수한 이온전도성, 셀 내 유기 용매의 효과적인 캡슐화, 전극에 대한 우수한 계면 접촉력, 높은 유연성 및 가벼운 무게로 인해 액체 전해질의 유망한 대체물로 고려되고 있다. 그러나 겔 폴리머 전해질(GPE)은 유기 액체 전해질이 폴리머 네트워크의 작은 부분에 갇혀 있기 때문에 기계적 강도가 제한적이다. 즉, GPE를 포함한 고체 전해질의 이온 전도도는 기계적 특성에 반비례하는 문제점이 있다. 이온 전도도를 향상시키는 높은 액체 함량이 고체 전해질을 부드럽게 하기 때문이다.

[0004] 따라서, 이온 전도도를 높이면서 기계적 강도도 향상시킬 수 있는 새로운 고체 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10- 2010-0035221호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 이온전도도와 리튬 양이온의 수율을 높이면서도 내구성이 강하고 견고하며 수백 회 충방전 이후에도 리튬 금속 표면상 덴드라이트 형성을 억제하여 사이클 특성을

향상시킬 수 있어 리튬이차전지 뿐 아니라 소듐이온전지에도 적용할 수 있는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질을 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상술한 이차전지용 전해질을 도입하여 이온전도도와 리튬 양이온의 수율을 높이면서도 내구성이 강하고 견고하며 수백 회 충방전 이후에도 리튬 금속 표면상 덴드라이트 형성을 억제하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 고분자-점토 나노복합체 전해질을 포함하는 이차전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0009] 가교 고분자 및 비가교 고분자를 포함하는 반상호침투 고분자 네트워크(semi-interpenetrating polymer network); 상기 반상호침투 고분자 네트워크에 분산되어 있는 박리된 상태의 점토광물; 및 리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액;을 포함하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질이 제공된다.

[0010] 상기 가교 고분자는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), TMPTA(trimethylolpropane triacrylate), PETA(Pentaerythritol triacrylate), PEGDA (Poly(ethylene glycol)diacrylate), PEGDMA (Poly(ethylene glycol) dimethacrylate), PPGDA (Poly(propylene glycol) diacrylate), 및 PPGDMA(Poly(propylene glycol) dimethacrylate) 중에서 선택된 어느 하나의 가교성 단량체의 중합체일 수 있다.

[0011] 상기 비가교 고분자는 PVdF-HFP(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene), PEO(polyethylene oxide), PVdF(polyvinylidenefluoride), PAN(polyacrylonitrile), PEI(Polyethyleneimine), PMMA(polymethyl methacrylate), PBA(polybutyl acrylate), PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVA(polyvinyl acetate) 및 EVA(ethylene vinyl acetate) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0012] 상기 반상호침투 고분자 네트워크는 가교 고분자 100중량부에 대하여 비가교 고분자 25 내지 45중량부를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 박리된 상태의 점토광물은 마이카(Mica), 스멕타이트(Smectite), 버미큘라이트(Vermiculite), 클로라이트(Clorite), 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT), 논트로나이트(Nontronite), 사포나이트(saponite), 헥토나이트(Hectorite), 벤토나이트(Bentonite), 사우코나이트(sauconite), 파이로 필라이트(pyrophyllite), 글루코나이트(glaucanites), 폴리고르스킨(polygorskines), 세피올라이트(sepiolites), 및 탈크(talc) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0014] 상기 박리된 상태의 점토광물은 몬모릴로나이트이고, 상기 몬모릴로나이트는 유기화된 몬모릴로나이트일 수 있다.

[0015] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{C}_{11}\text{O}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0016] 상기 소듐염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaTiF_4 , NaVF_5 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{NaB}_{10}\text{C}_{11}\text{O}$, $\text{NaB}_{12}\text{Cl}_{12}$, NaCF_3COO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 및 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 박리된 상태의 점토광물은 상기 반상호침투 고분자 네트워크 100중량부에 대하여 0.5 내지 10중량부로 포함될 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0019] (a) 리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액에 층상형 점토광물을 분산시킨 후 초음파 처리하여 층상형 점토광물을 박리시키는 단계; (b) 단계 (a)의 결과물에 가교성 단량체, 비가교 고분자 및 광개시제를 혼합하여 고분자-점토 나노복합체 전해질 전구체를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 고분자 네트워크 전구체에 자외선 조사하여 상기 가교성 단량체를 자외선 경화시키는 단계;를 포함하는 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법이 제공된다.

[0020] 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트

(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸 프로피오네이트(MP), 디메틸설폭사이드, 아세트 니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL) 및 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0021] 상기 광개시제는 HMPP(1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl propaneone), 클로로아세트페논(Chloroacetophenone), 디에톡시아세트페논(Diethoxy Acetophenone), 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone), α -아미노 아세트페논(α -Amino Acetophenone), 벤조인 에테르(Benzoin Ether), 벤조페논(Benzophenone) 및 2-ETAQ(2-ethylAnthraquinone) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0022] 가장 바람직하게는, 단계 (a)에서, 리튬염은 LiPF_6 , 소듐염은 NaClO_4 , 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸 카보네이트(DEC)를 혼합하여 사용하고, 충상형 점토광물은 Cloisite 20A를 사용하고, 단계 (b)에서, 가교성 단량체는 ETPTA, 비가교 고분자는 PVdF-HFP, 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropionophenone), 반상호침투 고분자 네트워크에서 가교성 단량체와 비가교 고분자의 중량비는 가교 고분자 100중량부에 대하여 비가교 고분자 40 내지 45중량부를 사용하고, 반상호침투 고분자 네트워크 100중량부에 대하여 박리된 상태의 점토광물 1 내지 3중량부를 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0024] 상기 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질을 포함하는 이차전지가 제공된다.

[0025] 상기 이차전지는 리튬이차전지 또는 소듐이차전지일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0027] 상기 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법을 포함하는 이차전지의 제조방법이 제공된다.

[0028] 상기 이차전지는 리튬이차전지 또는 소듐이차전지일 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0030] 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스가 제공된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 고분자-점토 나노복합체 전해질은 이온전도도와 리튬 또는 소듐 양이온의 수율을 높이면서도 내구성 이 강하고 견고하면서 유연하고, 수백 회 충방전 이후에도 리튬 또는 소듐 금속 표면상 덴드라이트 형성을 억제하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있어 리튬이차전지 뿐 아니라 소듐이온전지에도 적용할 수 있다.

[0032] 본 발명의 고분자-점토 나노복합체 전해질을 포함하는 이차전지는 상기 이차전지용 전해질을 도입하여 이온전도도와 리튬 또는 소듐 양이온의 수율을 높이면서도 내구성이 강하고 견고하면서 유연하고, 수백 회 충방전 이후에도 리튬 금속 표면상 덴드라이트 형성을 억제하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 1의 U-CPCE 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1의 U-CPCE 전구체 용액과 비교예 1의 U-GPE 전구체 용액을 비교한 사진이다.

도 3은 MMT 로딩량에 따른 고분자 전해질의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 비교한 결과이다.

도 4는 순수 MMT, 순수 PVdF-HFP 분말 및 실시예 1에 따라 제조된 U-CPCE의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1에 따라 제조된 U-CPCE의 UV 경화 전후의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1의 U-CPCE의 사진이다.

도 7은 비교예 1의 U-GPE(a) 및 실시예 1의 U-CPCE(b)의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 비교한 것이다.

도 8은 실시예 1에 따라 제조된 U-CPCE의 MMT 함량에 따른 이온 전도도를 나타낸 것이다.

도 9는 폴리머 매트릭스의 유리 전이 온도 (T_g) 이동을 보여주는 DSC 곡선이다.

도 10은 Li/U-CPCE/Li 대칭셀의 분극화 동안 시간에 따른 전류 변화를 Bruce-Vincent 방법에 따라 측정한 결과

를 나타낸 것이다.

도 11은 25℃에서 MMT 로딩량에 따른 U-CPCE의 리튬 이온전이수를 나타낸 것이다.

도 12는 종래 액체 전해질(LiPF₆ with EC, DEC). 및 실시예 1의 U-CPCE를 포함하는 Li/Li 대칭 셀의 갈바노스태틱 순환 곡선(galvanostatic cycling curve)을 나타낸 것이다.

도 13은 1C에서 100사이클 후 리튬금속 음극의 SEM 이미지이다.

도 14는 25℃에서 서로 다른 C-rate(0.2C ~ 3C) 조건에서 방전 용량을 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 U-CPCE를 사용하는 셀의 0.2 C 내지 3 C에서 방전 프로파일을 나타낸 것이다.

도 16은 0.5C에서 충전/방전시 사이클 동안 방전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.

도 17은 전류밀도 0.5 조건 50사이클에서 AC 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 18은 전해질의 전기 화학적 안정성을 확인하기 위해 선형 스위프 전압 전류법(LSV) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 19는 실시예 2의 소듐이차전지용 U-CPCE의 사진이고, 리튬이차전지용 U-CPCE과 같이 유연하고 견고한 특성을 갖는 것으로 나타났다.

도 20은 소듐이차전지에서 서로 다른 C-rate에서 방전용량을 나타낸 것이다.

도 21은 소듐이차전지에서 0.5C 방전/충전에서 사이클 동안 방전 용량을 나타낸 것이다.

도 22는 1, 50, 100 번째 사이클 동안 U-CPCE 를 포함하는 소듐 이온 반쪽전지의 충전/방전 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다. 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0035] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0036] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 이하, 본 발명의 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질에 대해 설명하도록 한다.

[0039] 본 발명의 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질은 가교 고분자 및 비가교 고분자를 포함하는 반상호침투 고분자 네트워크(semi-interpenetrating polymer network); 상기 반상호침투 고분자 네트워크에 분산되어 있는 박리된 상태의 점토광물; 및 리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액;을 포함한다.

[0040] 상기 가교 고분자는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), TMPTA(trimethylolpropane triacrylate), PETA(Pentaerythritol triacrylate), PEGDA (Poly(ethylene glycol)diacrylate), PEGDMA (Poly(ethylene glycol) dimethacrylate), PPGDA (Poly(propylene glycol) diacrylate), 및 PPGDMA(Poly(propylene glycol) dimethacrylate) 중에서 선택된 어느 하나의 가교성 단량체의 중합체일 수 있고, 바람직하게는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 또는 TMPTA(trimethylolpropane triacrylate)일 수 있고, 더욱 바람직하게는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate) 일 수 있다.

[0041] 상기 비가교 고분자는 PVdF-HFP(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene), PVdF(polyvinylidenefluoride), PEO(polyethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PEI(Polyethyleneimine), PMMA(polymethyl methacrylate), PBA(polybutyl acrylate), PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVA(polyvinyl

acetate) 및 EVA(ethylene vinyl acetate) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 PVdF-HFP(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene) 또는 PVdF(polyvinylidenefluoride) 일 수 있다.

[0042] 상기 반상호침투 고분자 네트워크는 가교 고분자 100중량부에 대하여 비가교 고분자 25 내지 45중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 35 내지 45중량부 포함될 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 40 내지 45중량부 포함될 수 있다. 비가교 고분자가 25중량부 미만이면 이온 전도도가 저하될 수 있고, 45중량부를 초과하는 경우 고체 전해질의 내구성이 저하될 수 있다.

[0043] 상기 박리된 상태의 점토광물은 마이카(Mica), 스멕타이트(Smectite), 버미큘라이트(Vermiculite), 클로라이트(Clorite), 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT), 논트로나이트(Nontronite), 사포나이트(saponite), 헥토나이트(Hectorite), 벤토나이트(Bentonite), 사우코나이트(sauconite), 파이로 필라이트(pyrophyllite), 글루코나이트(glaucanites), 폴리고르스킨(polygorskines), 세피올라이트(sepiolites), 및 탈크(talc) 중에서 선택된 어느 하나의 층상형 점토광물이 박리된 상태일 수 있고, 바람직하게는 몬모릴로나이트가 박리된 상태인 것일 수 있다. 더욱 바람직하게는 표면 전하가 높고 양이온 교환 능력이 커서 층상 결정 내에 삽입(intercalation) 성능이 우수한 몬모릴로나이트(montmorillonite) 일 수 있다.

[0044] 상기 몬모릴로나이트는 유기화된 몬모릴로나이트 일 수 있다.

[0045] 상기 층상형 점토광물은 층상 실리케이트로서 규산염 분자구조를 가진 광물로서, 판상형의 실리케이트 결정들이 층상 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 한다.

[0046] 몬모릴로나이트는 높은 축비(aspect ratio: 500~1000)를 가진 대표적인 스멕타이트(smectite)계 층상점토이다. 몬모릴로나이트의 층간거리는 1nm 미만 정도이나 양이온의 종류 및 수분함량에 따라 층간 거리가 변할 수 있다. 구체적으로는, 자연상태에서는 층 사이에 Na^+ 또는 Ca^{2+} 등이 수분과 같이 존재하며 층간 거리가 대략 1nm 미만 정도이고, 탄소원자수 6 내지 18의 암모늄클로라이드와 같은 유기화제로 양이온 치환반응을 시키면 층간거리가 2 내지 3nm인 유기화된 몬모릴로나이트가 생성될 수 있다.

[0047] 유기화된 몬모릴로나이트는 Cloisite 6A와 Cloisite 20A 등이 있으며, Na-몬모릴로나이트를 다이메틸 다이하이드로게네이트드 탈로우 암모늄(dimethyl dihydrogenated tallow ammonium)으로 유기화 처리된 것으로 유기화된 정도에 차이를 두어 층간 거리를 조절할 수 있다. Cloisite 6A는 층간거리가 34.60Å이고 유기화제의 농도가 140meq/100g, Cloisite 20A는 층간거리가 25.20Å이며 유기화제의 농도가 100meq/100g 인 경우이다.

[0048] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{C}_{11}\text{O}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0049] 상기 소듐염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaTiF_4 , NaVF_5 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{NaB}_{10}\text{C}_{11}\text{O}$, $\text{NaB}_{12}\text{Cl}_{12}$, NaCF_3COO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 및 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0050] 상기 박리된 상태의 점토광물은 상기 반상호침투 고분자 네트워크 100중량부에 대하여 0.5 내지 10중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 5중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 3중량부로 포함될 수 있고, 상기 박리된 상태의 점토광물의 함량이 0.5 내지 10중량부의 범위를 벗어나는 경우 이온전도도가 크게 저하될 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명의 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0053] 먼저, 리튬염 또는 소듐염을 포함하는 전해액에 층상형 점토광물을 분산시킨 후 초음파 처리하여 층상형 점토광물을 박리시킨다(단계 a).

[0054] 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸 프로피오네이트(MP), 디메틸설폭사이드, 아세트니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL) 및 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0055] 그러나 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않으며, 상기 전해액은 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 선형 에스터 용매로서 당업계에 알려진 것이라면 제한 없이 적용할 수 있다. 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 및 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 등이 있고, 선

형 카보네이트 또는 선형 에스터 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸 프로피오네이트(MP) 등일 수 있다.

[0056] 상기 층상형 점토광물은 마이카(Mica), 스멕타이트(Smectite), 버미큘라이트(Vermiculite), 클로라이트(Clorite), 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT), 논트로나이트(Nontronite), 사포나이트(saponite), 헥토나이트(Hectorite), 벤토나이트(Bentonite), 사우코나이트(sauconite), 파이로 필라이트(pyrophyllite), 글루코나이트(glaucanites), 폴리고르스킨(polygorskines), 세피올라이트(sepiolites), 및 탈크(talc) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 몬모릴로나이트일 수 있고, 더욱 바람직하게는 유기화된 몬모릴로나이트를 사용할 수 있다.

[0057] 다음으로, 단계 (a)의 결과물에 가교성 단량체, 비가교 고분자 및 광개시제를 혼합하여 고분자-점토 나노복합체 전해질 전구체를 제조한다(단계 b).

[0058] 상기 가교성 단량체와 비가교 고분자는 상술한 바와 같으므로 구체적인 내용은 상술한 내용을 참조하기로 한다.

[0059] 상기 광개시제는 HMPP(1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl propaneone), 클로로아세토펜(Chloroacetophenone), 디에톡시아세토펜(Diethoxy Acetophenone), 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone), α -아미노 아세토펜(α -Amino Acetophenone), 벤조인 에테르(Benzoin Ether), 벤조페논(Benzophenone) 및 2-ETAQ(2-ethylAnthraquinone) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 HMPP(1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl propaneone)를 사용할 수 있다.

[0060] 다음으로, 상기 고분자 네트워크 전구체에 자외선 조사하여 상기 가교성 단량체를 자외선 경화시킨다(단계 c).

[0062] 본 발명은 상기 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0063] 상기 이차전지는 리튬이차전지 또는 소듐이차전지일 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법을 포함하는 이차전지의 제조방법을 제공한다.

[0066] 상기 이차전지는 리튬이차전지 또는 소듐이차전지일 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명은 상기 항의 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스를 제공한다.

[0070] 특히, 하기 실시예에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질의 제조방법에 있어서, 단계 (a)에서 리튬염 또는 소듐염, 전해액, 층상형 점토광물의 종류, 단계 (b)에서 가교성 단량체, 비가교 고분자, 광개시제 종류, 반상호침투 고분자 네트워크에서 가교성 단량체와 비가교 고분자의 비율, 반상호침투 고분자 네트워크에서 박리된 상태의 점토광물 비율 조건을 달리하면서 이온 전도도, 리튬 또는 소듐 이온 수율, 덴드라이트 형성, 사이클 특성을 평가하여 본 결과, 다른 조건과는 달리 아래의 조건을 모두 만족하는 경우에 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 나타났다.

[0071] 그 조건을 살펴보면, 단계 (a)에서, 리튬염은 LiPF_6 , 소듐염은 NaClO_4 , 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸 카보네이트(DEC)를 혼합하여 사용하고, 층상형 점토광물은 Cloisite 20A를 사용하고, 단계 (b)에서, 가교성 단량체는 ETPTA, 비가교 고분자는 PVdF-HFP, 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropionophenone), 반상호침투 고분자 네트워크에서 가교성 단량체와 비가교 고분자의 중량비는 가교 고분자 100중량부에 대하여 비가교 고분자 40 내지 45중량부, 반상호침투 고분자 네트워크 100중량부에 대하여 박리된 상태의 점토광물 1 내지 3중량부를 사용하는 경우이다.

[0073] 이하, 본 발명의 실시예를 들어 설명하나 본 발명의 실시예의 범위에 한정되지 않는다.

[0074] [실시예]

[0075] 실시예 1: 고분자-점토 복합체 고체 전해질(U-CPCE) 및 셀 제조

[0076] (1) 고분자-점토 복합체 고체 전해질 전구체 제조

[0077] 도 1은 실시예 1의 고분자-점토 복합체 고체 전해질(U-CPCE) 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 유기화 MMT(Organophilic montmorillonite)(Cloisite20A/Southern Clay)를 액체 전해질 (1 M LiPF_6 이 포함된 에틸렌 카보네이트 (EC) / 디에틸 카보네이트 (DEC) = 1 : 1 (v / v), Soulbrain Co.)에 첨가하고 30분 동안 초음파

처리함으로써 용액에서 점토 택토이드(tactoid)를 분산시키고 박리하기 위해 30분 동안 초음파 처리하였다. UV 경화형 ETPTA 단량체 ($M_w \sim 428$), 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (HMPP) 광개시제 및 PVdF-HFP (HFP 함량: 12 mol %)를 혼합한 용액을 24 시간 동안 교반하여 균일하게 혼합된 전구체를 제조하였다. ETPTA/PVdF-HFP 중량비는 70/30으로 하고, semi-IPN 폴리머 매트릭스/액체 전해질의 중량비는 20/80으로 하였다. 첨가된 점토의 양은 폴리머 매트릭스에 대해 0 ~ 7 중량%, HMPP 광개시제의 농도는 중합체 매트릭스에 대해 0.1 중량 %로 하였다.

[0078] (2) 전해질 UV 경화 및 셀 제조

[0079] 양극은 N-메틸-2-피롤리딘(NMP) 용매에 $LiCoO_2$, 카본 블랙(Super-P), PVdF-HFP (6 mol % HFP)를 혼합하여 준비하였다. 92 : 4 : 4의 중량비로 알루미늄 호일에 코팅 한 다음 진공 오븐에서 8 시간 동안 100℃에서 건조하여 제조하였다. (1)에서 제조된 고분자-점토 복합체 고체 전해질 전구체를 케이스에 넣은 양극에 200 μ l의 양을 주입하고 UV 램프(UV cure-60PH, Lichtzen)로 30 초 동안 UV 조사하여 전해질을 경화시켰다.

[0080] 전기 화학적 성능을 테스트하기 위해 리튬 금속(Alfa Aesar)을 기준/상대 전극(reference/counter electrode)으로 사용하여 2032 코인 셀을 제조하였고, 셀의 제조 공정은 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 수행되었다

[0082] 실시예 2

[0083] $LiPF_6$ 대신에 $NaClO_4$ 를 사용하여 소듐이차전지용 고분자-점토 나노복합체 전해질을 제조하고, 이를 포함하는 셀을 제조하였다.

[0085] 비교예 1: 겔 고분자 전해질(U-GPE) 제조

[0086] 유기화 MMT를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 겔 고분자 전해질(U-GPE)을 제조하였다.

[0088] [실험예]

[0089] 실험예 1: 고분자-점토 나노복합체 전해질 구조 확인

[0090] 도 2는 실시예 1의 U-CPCE 전구체 용액과 비교예 1의 U-GPE 전구체 용액을 비교한 사진이다. 이에 따르면, 실시예 1의 U-CPCE 전구체 용액은 MMT를 포함하지 않는 비교예 1의 U-GPE 전구체에 비해 반투명한 색상을 가진 것을 볼 수 있다.

[0091] 실시예 1에서는 다공성 전극과 고체상 전해질 간의 계면 접촉 문제를 완화하기 위해 전구체를 양극에 직접 주입하고 자외선을 조사하는 in-situ UV 경화 방법을 적용하였다. 이는 액상 전구체가 전극 활물질($LiCoO_2$) 사이의 공간에 침투하여 UV 경화 후 양극(cathode)에서 손쉽게 리튬 이온 수송 경로를 생성할 수 있기 때문이다.

[0092] 도 3은 MMT 로딩량에 따른 고분자 전해질의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 비교한 결과이다. (a)는 MMT 미포함, (b)는 MMT 1중량%, (c)는 MMT 3중량% 포함된 U-CPCE이다. 어두운 선은 점토층 섹션을 나타내고 배경은 semi-IPN 폴리머 섹션을 나타낸다. 박리된 점토가 semi-IPN 고분자 매트릭스에 균일하게 분산된 미세구조는 고분자 복합 재료에서 긍정적인 물성 변화를 나타내기 위해 가장 이상적인 상태라고 할 수 있다. 도 3의 (b)와 (c)에서 MMT가 폴리머 복합체에 부분적으로 삽입되고 박리화되어 있음을 확인할 수 있다.

[0093] 도 4는 순수 MMT, 순수 PVdF-HFP 분말 및 실시예 1에 따라 제조된 U-CPCE의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 이에 따르면, 점토 택토이드(tactoids)가 폴리머 매트릭스에 잘 분산되어 있고 PVdF-HFP의 결정도도 감소함을 확인하였다. 특히, MMT(001) 평면의 층간 거리 d에 해당하는 $2\theta=2.7^\circ$ 에서의 회절 피크는 도 4의 (b)에서 나타난 바와 같이 폴리머-MMT 나노 복합체가 형성될 때 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이는 U-CPCE에서 MMT 판의 박리가 이루어졌음을 나타낸다.

[0094] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 U-CPCE의 UV 경화 전후의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 이에 따르면, 아크릴 C = C 결합 피크 ($1610 \sim 1625 \text{ cm}^{-1}$)이 소실된 것으로 나타났다. 이는 ETPTA 단량체가 MMT가 첨가된 상태에서도 성공적으로 가교되고 중합되었음을 나타내는 것이다.

[0095] 도 6은 실시예 1의 U-CPCE의 사진이다. 이에 따르면 가교된 ETPTA로 구성된 내구성있는 semi-IPN 매트릭스가 형성되어 유연하고 견고한 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0096] 도 7은 비교예 1의 U-GPE(a) 및 실시예 1의 U-CPCE(b)의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 비교한 것이다. 이에 따

르면, 비교예 1과 실시예 1의 두 전해질 모두 UV 경화된 ETPTA 골격에서 미세상 네트워크 구조를 보이는 것으로 나타났다.

[0098] 실험예 2: MMT 함량에 따른 전해질 성능 분석

[0099] 도 8은 실시예 1에 따라 제조된 U-CPCE의 MMT 함량에 따른 이온 전도도를 나타낸 것이다. 이에 따르면, MMT를 0, 1, 3, 5, 7 wt% 함량으로 각각 첨가했을 때 25℃에서 AC 임피던스에 따른 이온 전도도 값을 살펴보면, 이온 전도도는 MMT 농도가 3wt% 일 때 최대값 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 을 나타내었다. 그러나 MMT를 5wt% 이상 첨가하면 이온 전도도가 오히려 저하되는 것으로 나타났다. 과도한 양의 MMT는 점도를 증가시키고 리튬 양이온의 이동성을 감소시켜 이온 전도를 방해할 수 있음을 보여준다.

[0100] 한편, 적정량의 MMT를 첨가하여 이온 전도도가 개선된 이유는 전도도에 영향을 미치는 요인을 고려하여 설명할 수 있다. 일반적으로 전해질의 식 1로 표시되는 이온 전도도(σ)는 다음과 같은 세 가지 변수의 영향을 받는 함수이다.

[0101] [식 1]

$$\sigma = \sum_i n_i z_i \mu_i$$

[0102] 여기서, n_i , z_i 및 μ_i 는 각각 전하 캐리어의 농도, 이온 전하수 및 이온 이동도를 나타낸다. 따라서 리튬이온전지 시스템의 전해질에서 이온 전도도는 전하 캐리어의 수와 리튬 이온의 이동성에 따라 달라진다. MMT는 유전율이 높고 쉽게 분극화되는 천연 미네랄로 리튬염(LiPF₆)의 해리를 돕고 더 많은 자유이온(Li⁺, PF₆⁻)을 제공할 수 있다. 이동전하 캐리어(n_i)의 수를 늘리면 이온 전도도가 향상됨을 나타낸다.

[0104] 도 9는 폴리머 매트릭스의 유리 전이 온도 (T_g) 이동을 보여주는 DSC 곡선이다. 이에 따르면 ETPTA와 PVdF-HFP의 유리전이온도(T_g)는 각각 약 88℃와 -24.9℃이지만 폴리머 매트릭스에 3 wt% MMT를 추가한 경우 각각 약 82℃와 -26℃로 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 MMT가 입체 장애(steric hindrance)를 유발하고 폴리머 사슬의 결정성을 방해하여 폴리머의 유리전이온도(T_g)를 감소시킴으로써 사슬 유연성과 전도성 비정질(amorphous) 영역의 분율을 증가시킨다는 것을 의미한다. 이러한 비정질 영역은 폴리머 사슬의 분절 운동(segmental motion)을 자극하고 리튬 이온이 쉽게 이동하도록 하여 리튬 이온 이동도(μ_i)를 증가시킨다.

[0105] 도 10은 Li/U-CPCE/Li 대칭셀의 분극화 동안 시간에 따른 전류 변화를 Bruce-Vincent 방법에 따라 측정한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 삽입 도면은 셀의 초기 및 정상 상태 AC 임피던스를 나타낸 것이다. Li 대칭 셀의 분극 전후에 직류(DC) 전위와 임피던스 스펙트럼에 따라 시간에 따른 전류 변화를 측정한 것이다.

[0106] 도 11은 25℃에서 MMT 로딩량에 따른 U-CPCE의 리튬 이온전이수를 나타낸 것이고, MMT 첨가량을 폴리머 매트릭스 대비 0, 3, 5 wt%로 변경하면서 측정하였다. 이에 따르면, MMT 로딩량 3 wt%가 이온전이수를 개선하기 위해 최적화된 MMT 농도임을 알 수 있다. 소량의 MMT를 추가하면 리튬 양이온 전이 수치가 0.52에서 0.78로 증가하고, 이 값은 기존 액체 전해질 ($t^+ = 0.3 \sim 0.4$)보다 상당히 높은 수준임을 알 수 있다. 이러한 리튬 이온전이수의 개선은 위에서 언급한 리튬 자유이온의 수와 이온 이동도가 증가했기 때문이다. 또한, 리튬 양이온보다 크기가 큰 음이온(PF₆⁻)은 폴리머 매트릭스와 MMT 층에 의해 고정된다. 따라서 본 발명의 고분자-점토 나노복합체 전해질은 기존의 액체 전해질보다 이온 전도도는 낮지만, 높은 Li⁺ 전이수로 인해 우수한 전기 화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0108] 실험예 3: 사이클에 따른 전해질 성능 분석

[0109] 도 12는 종래 액체 전해질(LiPF₆ with EC, DEC). 및 실시예 1의 U-CPCE를 포함하는 Li/Li 대칭 셀의 갈바노스태틱 순환 곡선(galvanostatic cycling curve)을 나타낸 것이다. 이는 리튬 이온 스트리핑/도금 과정에서 계면 안정성을 관찰하기 위한 실험이다. 이에 따르면, 액체 전해질을 사용하는 전지는 200시간까지 안정된 상태를 보이지만 그 후 전압이 점차 증가하여 불안정해진다. 이와 같은 현상은 리튬 덴드라이트 형성으로 내부 저항이 증가하여 세포 수명이 저하되는 것이다. 이에 반해, 실시예 1의 U-CPCE를 포함하는 셀은 초기 활성화 및 2차 전극

인터페이스(SEI)의 형성으로 인해 초기 고전압을 제외하고는 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 500시간 이상 약간의 분극화로 안정적인 전압 프로파일을 나타내는 것을 볼 수 있다. 실시예 1의 U-CPCE는 리튬 덴드라이트를 억제할 수 있다. 이와 같은 효과를 나타내는 이유로 첫 번째는 U-CPCE의 내구성이 향상된 기계적 특성 때문이고, 두 번째는 MMT에 의한 리튬 이온 분포 조정 때문이다. 본 발명의 고분자 전해질에 도입된 MMT는 리튬 이온 분포를 최적화하여 전해질/전극 경계면에서 고농도의 리튬 이온을 유지하는데 도움이 되는 이온 셀프-농도 특성(ionic self-concentration property)을 나타냄으로써 덴드라이트를 형성을 억제하고 리튬 금속에 균일한 리튬 증착이 가능하도록 한다. 또한, U-CPCE에서 높은 리튬 전이수는 리튬 이온이 안정적이고 균일하게 증착되도록 한다.

[0110] 도 13은 1C에서 100사이클 후 리튬금속 음극의 SEM 이미지이다. 여기서 (a)는 100사이클 수행 전, (b)는 U-CPCE 전해질을 사용한 100사이클 후, (c)는 액체전해질(LiPF_6 with EC, DEC)을 사용한 100사이클 후의 경우이다. 이에 따르면, (a) 순수 리튬 금속의 표면과 비교하여 액체 전해질을 사용하는 전지의 리튬 금속(c)는 양극 표면에 덴드라이트가 형성된 것이 명확히 관찰되었다.

[0112] 실험예 4: 리튬이차전지의 전기화학적 성능 평가

[0113] LiCoO_2/Li 금속 셀을 이용하여 전기 화학적 성능을 평가하였다.

[0114] 도 14는 25°C 에서 서로 다른 C-rate($0.2\text{C} \sim 3\text{C}$) 조건에서 방전 용량을 나타낸 것이고, 도 15는 본 발명의 U-CPCE를 사용하는 셀의 0.2C 내지 3C 에서 방전 프로파일을 나타낸 것이다. 이에 따르면, $\text{LiCoO}_2/\text{U-CPCE}/\text{Li}$ 셀의 방전 용량은 0.2C 에서 152mAh/g 인 것으로 나타났다.

[0115] 도 16은 0.5C 에서 충전/방전시 사이클 동안 방전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다. 이에 따르면, 특히 더 높은 전류 속도에서 $\text{LiCoO}_2/\text{U-CPCE}/\text{Li}$ 셀은 $\text{LiCoO}_2/\text{U-GPE}/\text{Li}$ 셀보다 더 높은 용량 특성을 나타내었다. 또한, 200 사이클 후에도 매우 안정적이고 우수한 방전 용량을 유지하고 일정한 쿨롱 효율을 나타내었다(141mAh g^{-1} 에서 135mAh g^{-1} , 96 %). 그러나 액체 전해질을 사용하는 전지의 방전 용량은 동일한 실험 조건에서 크게 감소하였다. $\text{LiCoO}_2/\text{U-CPCE}/\text{Li}$ 셀의 안정적이고 우수한 사이클링 특성은 상술한 바와 같이 높은 이온 전도도, Li 양극에서 덴드라이트 형성을 최소화하기 위한 개선된 계면 특성 및 MMT의 고유한 기계적 특성과 관련이 있다고 보인다.

[0116] 도 17은 전류밀도 0.5 조건 50사이클에서 AC 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이에 따르면, 스펙트럼에서 U-CPCE를 사용하는 셀은 U-GPE를 사용하는 경우보다 전하 전달 임피던스가 낮음을 알 수 있다.

[0117] 도 18은 전해질의 전기 화학적 안정성을 확인하기 위해 선형 스위프 전압 전류법(LSV) 측정 결과를 나타낸 것이다. 이에 따르면, U-CPCE와 U-GPE는 모두 $5.0\text{V}(\text{vs Li}/\text{Li}^+)$ 까지 안정적이며 U-CPCE는 5.5V 까지도 안정적인 특성을 나타냈다.

[0119] 실험예 5: 소듐이차전지의 전기화학적 성능 평가

[0120] 한편, 소듐이차전지에도 본 발명의 U-CPCE 시스템을 적용하였다. 소듐 이온 전지는 자원 접근성이 높으므로 전기 자동차(EV) 및 에너지 저장 시스템(ESS)과 같은 대용량 배터리에 사용하기에 유라하고 생산 비용을 크게 줄일 수 있다

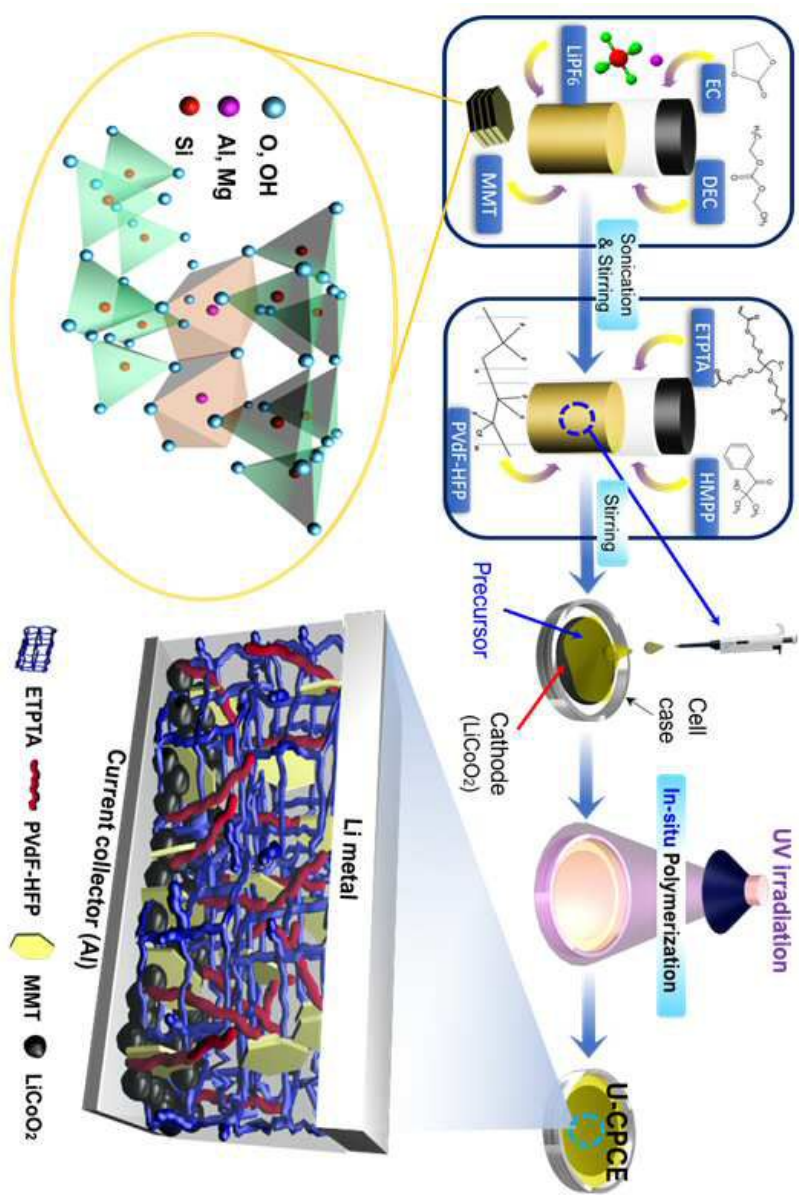
[0121] 도 19는 실시예 2의 소듐이차전지용 U-CPCE의 사진이고, 리튬이차전지용 U-CPCE과 같이 유연하고 견고한 특성을 갖는 것으로 나타났다.

[0122] 도 20 내지 도 22는 Na/경질 탄소 전극이 있는 소듐 이온 반쪽전지의 전기 화학적 성능을 나타낸 것이다. 구체적으로 도 20은 서로 다른 C-rate에서 방전용량을 나타낸 것이고, 도 21은 0.5C 방전/충전에서 사이클 동안 방전 용량을 나타낸 것이고, 도 22는 1, 50, 100 번째 사이클 동안 U-CPCE 를 포함하는 소듐 이온 반쪽전지의 충전/방전 곡선을 나타낸 것이다. 이에 따르면, 리튬이차전지와 비교할 때, 소듐 이온은 리튬 이온보다 더 큰 이온 크기와 낮은 전위로 인해 전체 성능은 저하되는 것으로 나타났다. 그러나 MMT가 포함된 셀에서는 속도 성능이 향상되고, 따라서 U-CPCE가 소듐 이온 배터리에 적용 가능함을 알 수 있었다.

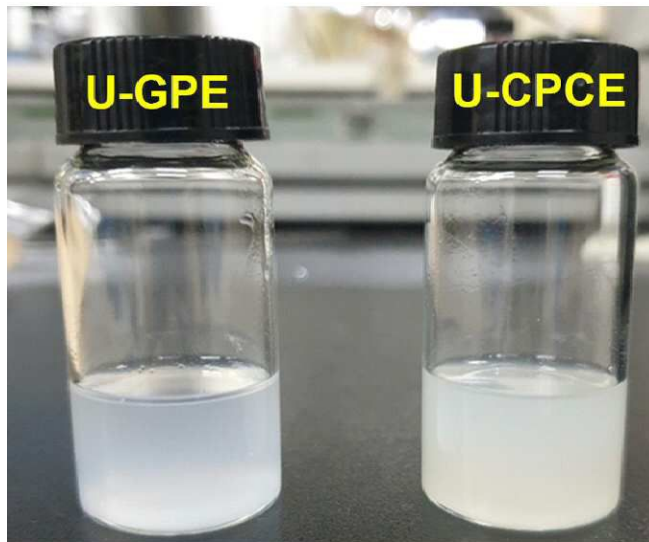
[0124] 이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다 할 것이다.

도면

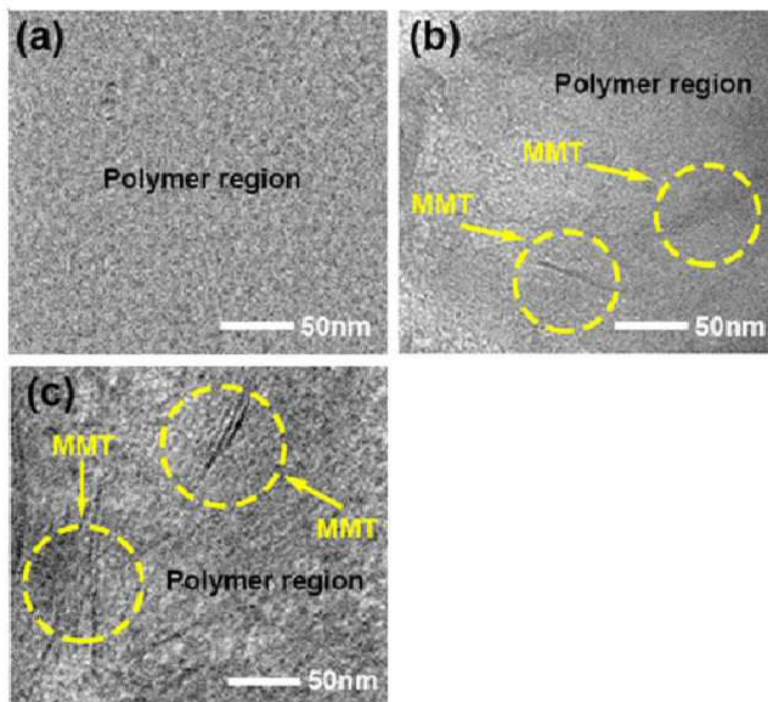
도면1



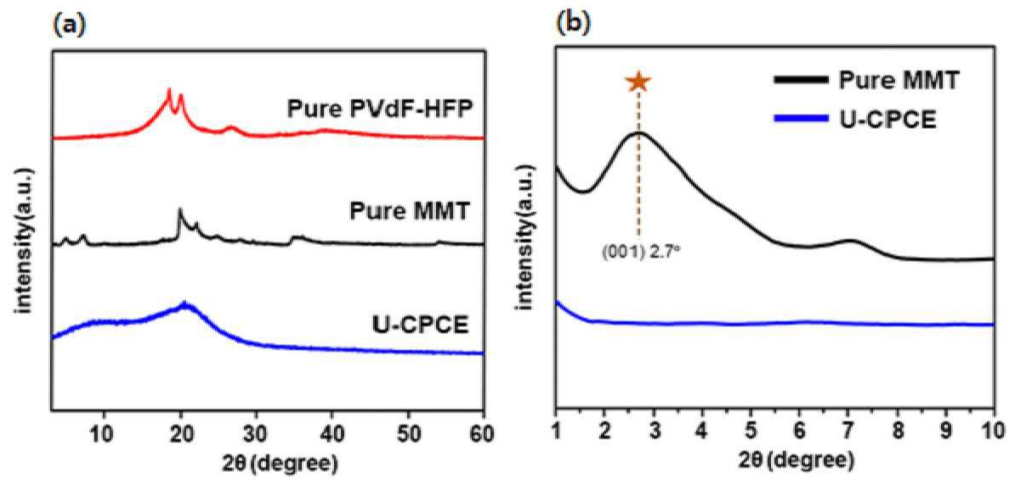
도면2



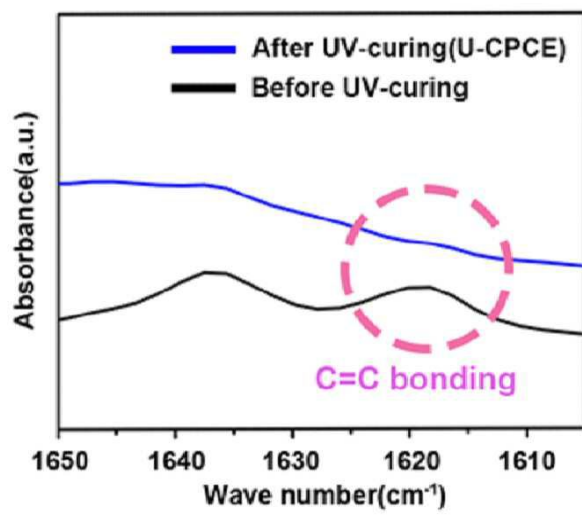
도면3



도면4



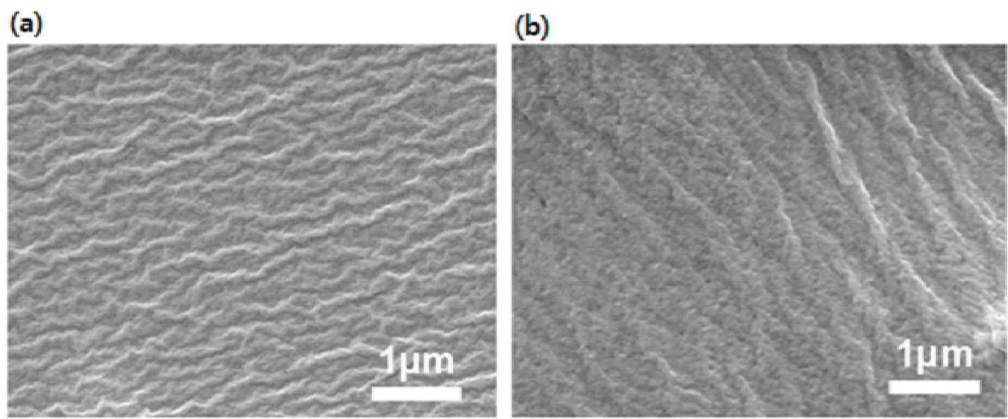
도면5



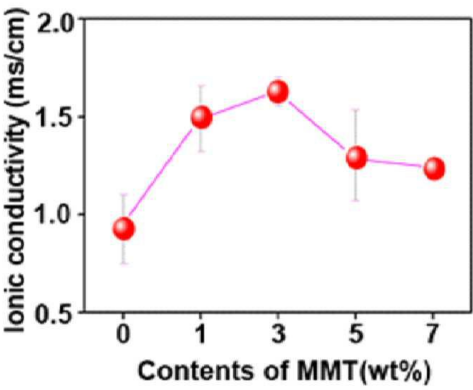
도면6



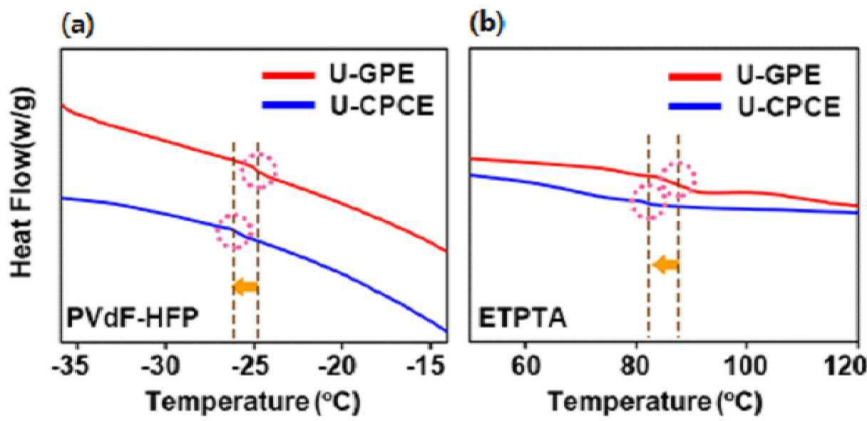
도면7



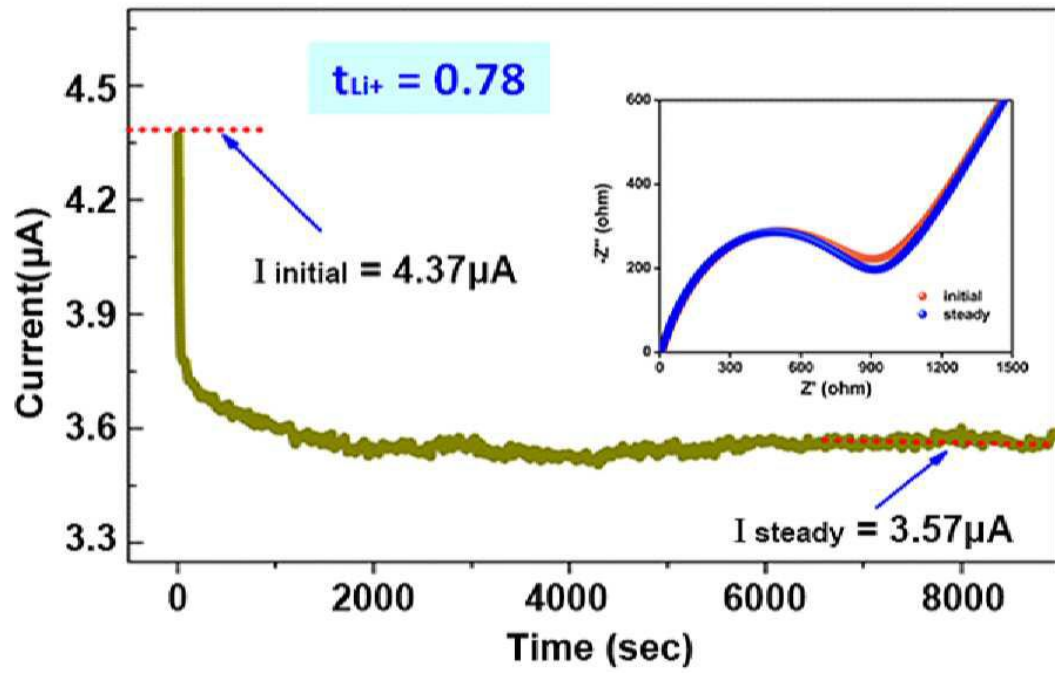
도면8



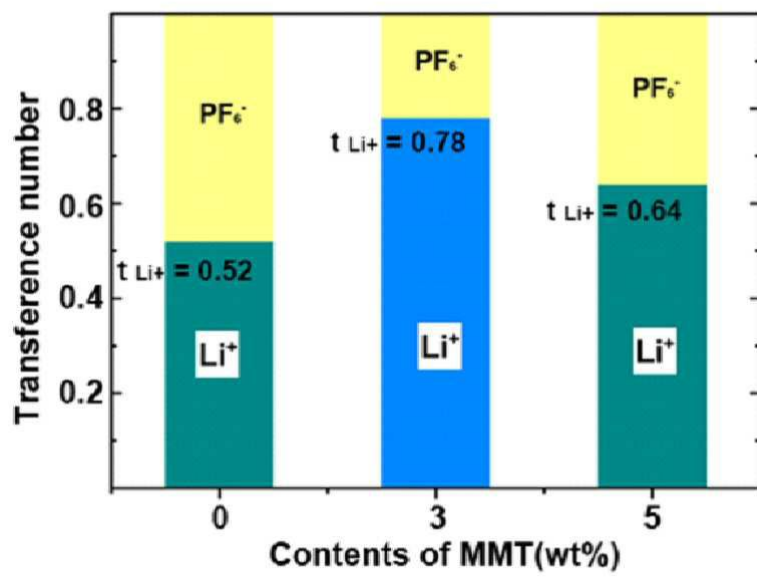
도면9



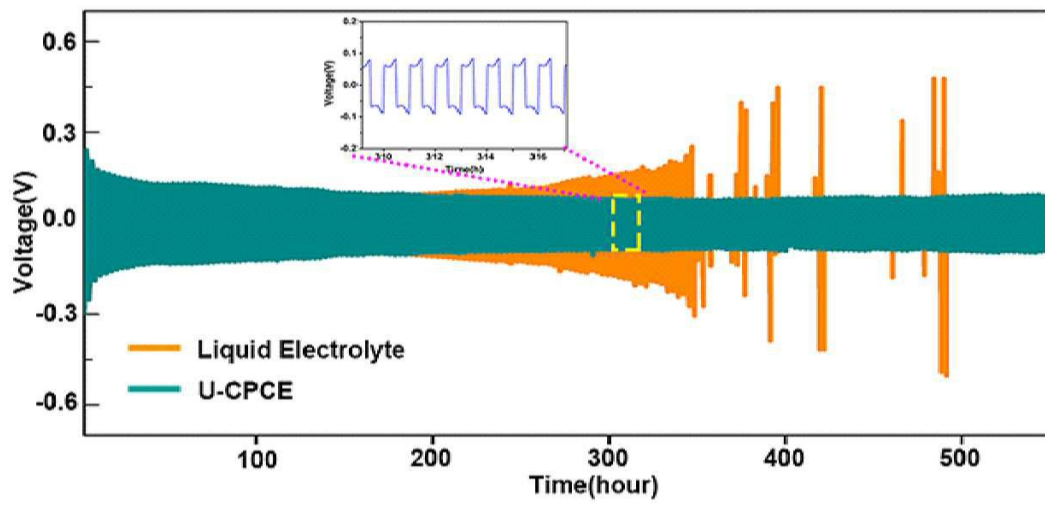
도면10



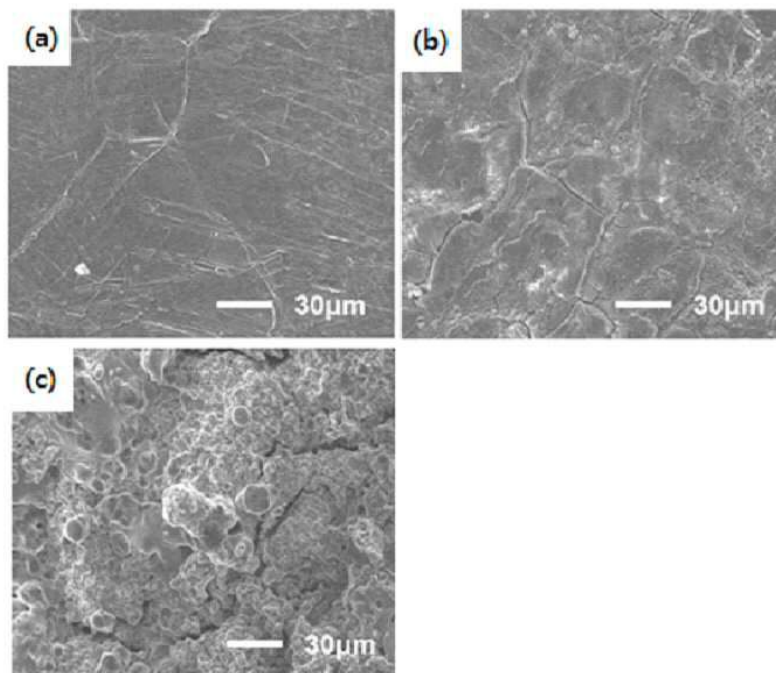
도면11



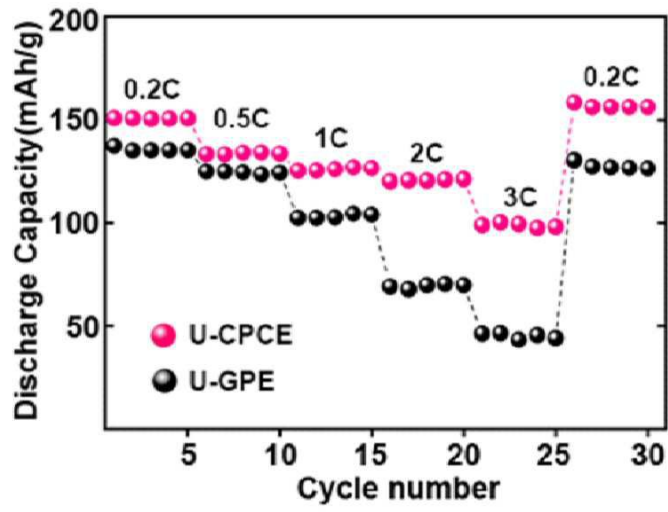
도면12



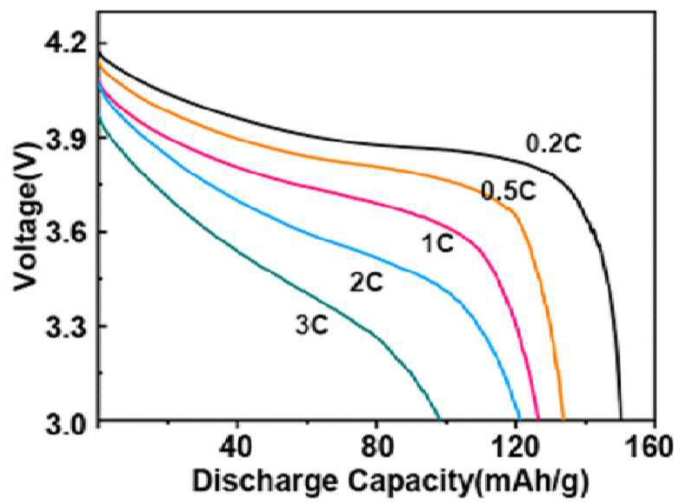
도면13



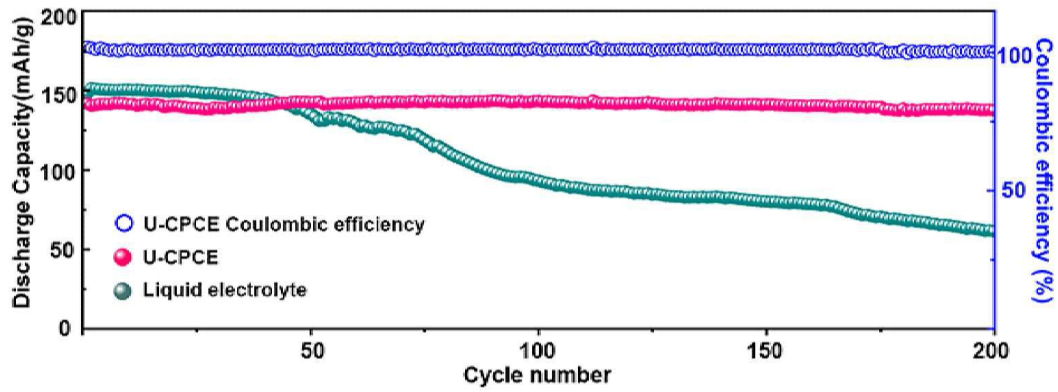
도면14



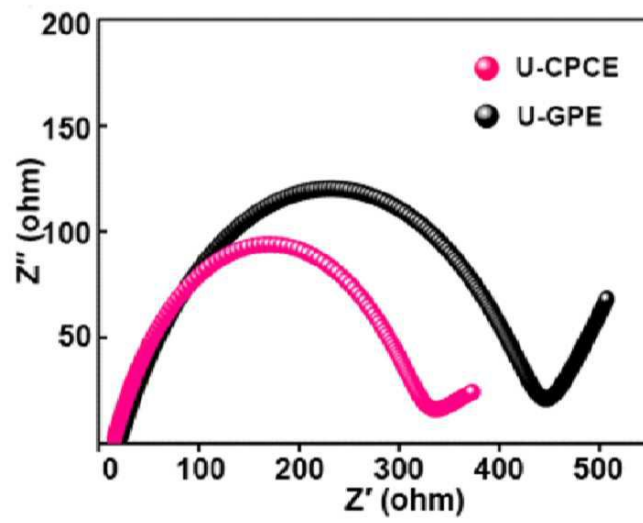
도면15



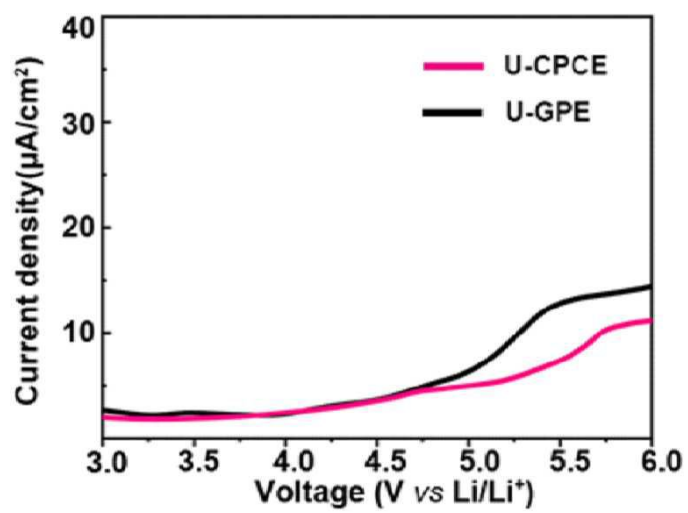
도면16



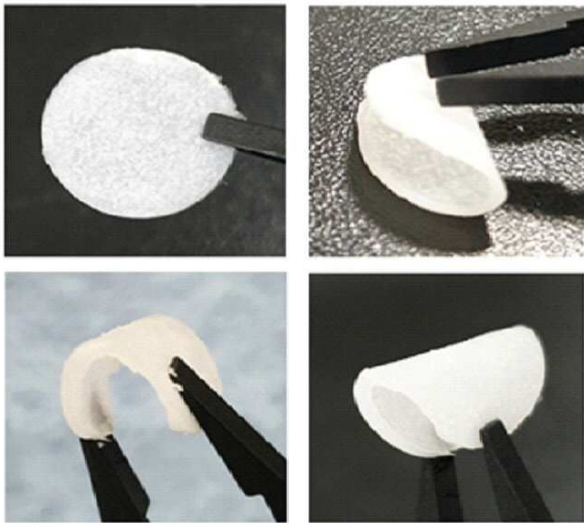
도면17



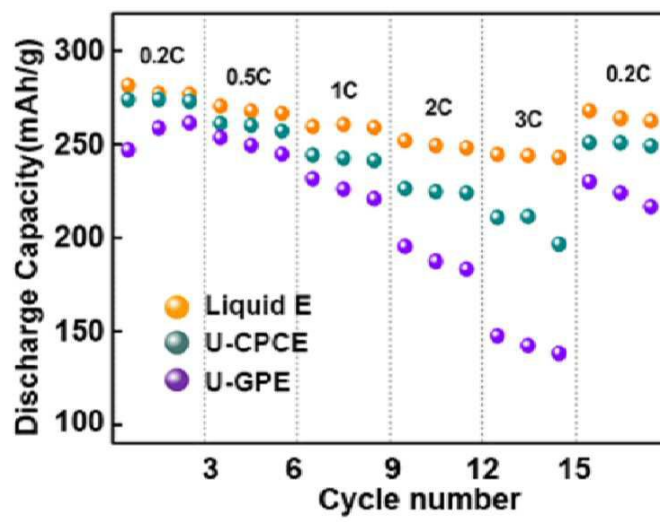
도면18



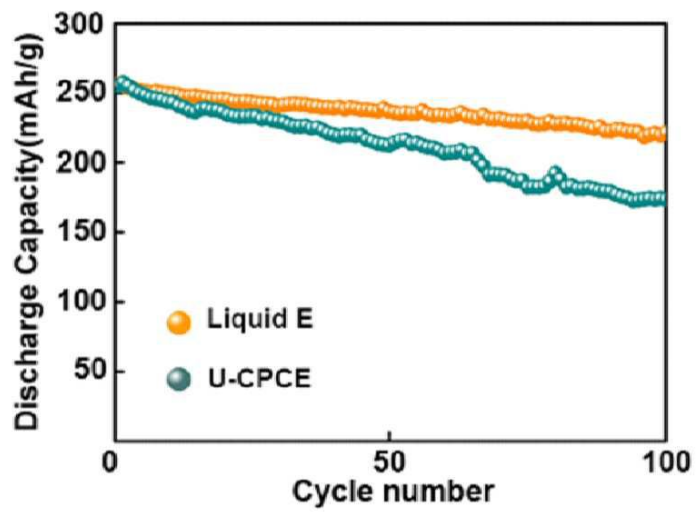
도면19



도면20



도면21



도면22

