



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월29일

(11) 등록번호 10-2426532

(24) 등록일자 2022년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0035327

(22) 출원일자 2020년03월24일

심사청구일자 2020년03월24일

(65) 공개번호 10-2021-0119019

(43) 공개일자 2021년10월05일

(56) 선행기술조사문헌
군산대학교 석사학위논문(2017)*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

군산대학교 산학협력단

전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동, 군산대학교)

(72) 발명자

박종혁

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

김진일

대전광역시 서구 둔산남로 127, 103동 902호(둔산동, 목련아파트)

이민재

전라북도 군산시 서수송2길 23, 103동 805호 (나운동, 수송금호어울림아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 15 항

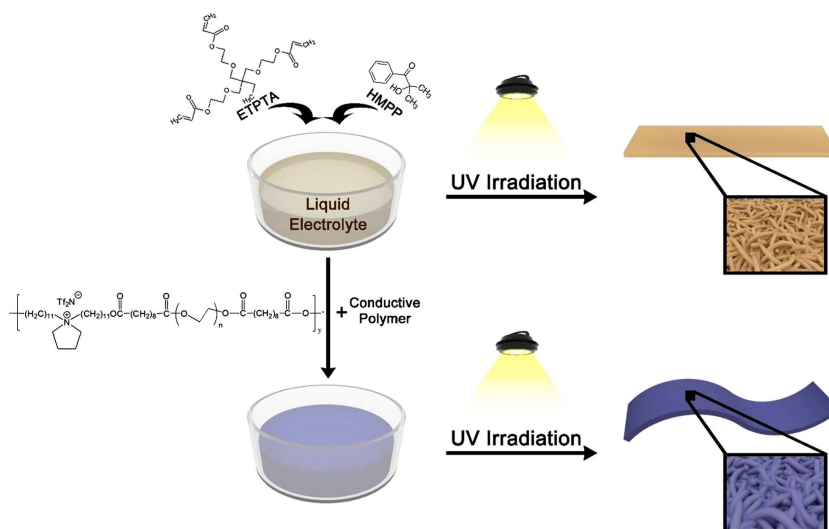
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질 조성물 및 이를 이용한 고체전해질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고체전해질, 이를 포함하는 고체전해질 조성물 및 이를 이용한 고체전해질의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 고체전해질용 첨가제를 이용하여 제조된 고체전해질은 기존의 광경화성 전해질에 비해 유연성이 높고, 전극과의 계면 안정성이 우수하여 전지조립과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있어, 다양한 전자기기에 적용이 가능하다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090004135 A*
KR1020110011158 A
US20160276109 A1
KR1020180138134 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711103797
과제번호	2018M3D1A1058642
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	하이퍼 이온 이송 채널 소재의 합성 및 구조화 기술
기 여 율	1/2
과제수행기관명	성균관대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168120
과제번호	20173010013340
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	10% 효율을 갖는 2인치 웨이퍼 스케일 2D 나노소재 적층형 태양전지 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2017.12.01 ~ 2020.11.30

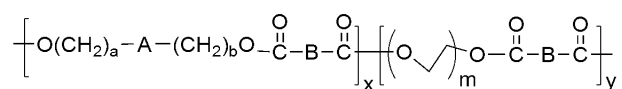
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 고체전해질용 첨가제:

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 하기 구조식 1 중에서 선택되는 어느 하나이고,

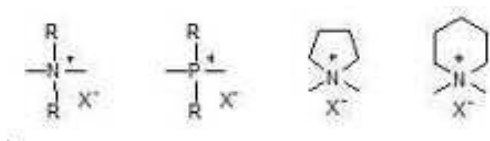
B는 하기 구조식 2 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 a, b는 각각 독립적으로 10 내지 12 중에서 선택되는 정수이며,

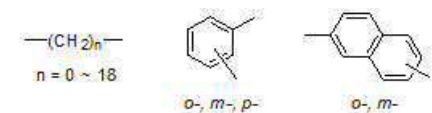
상기 m은 각각 독립적으로 8 내지 12 중에서 선택되는 정수이며

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 99 중에서 선택되는 정수이며, 상기 y에 대한 x의 비(x/y)가 0.1 내지 1의 범위이며,

[구조식 1]



[구조식 2]



상기 구조식 1에서 X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 및 원자군으로서, Cl, Br, I, NO₃, CF₃CO₂, BF₄, PF₆, SbF₆, AsF₆, ClO₄, CF₃SO₃, (FSO₂)₂N, (CF₃SO₂)₂N 등으로, 전해질 제조시 첨가되는 리튬염의 종류에 따라 결정될 수 있다.

상기 구조식 2에서, n은 1 내지 18 중에서 선택되는 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 A는 하기 구조식 1-1이고,

[구조식 1-1]

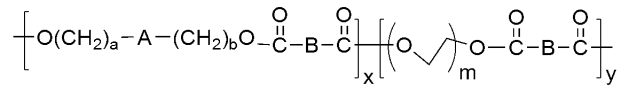


상기 X⁻는 PF₆⁻ 또는 Tf₂N⁻ 인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 첨가제.

청구항 3

- (i) 리튬염과 용매로 구성된 전해액;
 (ii) 광개시제;
 (iii) 광경화성 고분자; 및
 (iv) 하기 [화학식 1]로 표시되는 전도성 고분자;를 포함하는 고체전해질용 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 하기 구조식 1 중에서 선택되는 어느 하나이고,

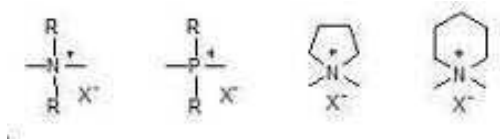
B는 하기 구조식 2 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 a, b는 각각 독립적으로 10 내지 12 중에서 선택되는 정수이며,

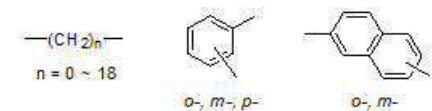
상기 m은 각각 독립적으로 8 내지 12 중에서 선택되는 정수이며,

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 99 중에서 선택되는 정수이며, 상기 y에 대한 x의 비(x/y)가 0.1 내지 1의 범위이며,

[구조식 1]



[구조식 2]



상기 구조식 1에서 X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 및 원자군으로서, Cl, Br, I, NO_3 , CF_3CO_2 , BF_4 , PF_6 , SbF_6 , AsF_6 , ClO_4 , CF_3SO_3 , $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등으로, 전해질 제조시 첨가되는 리튬염의 종류에 따라 결정될 수 있다.

상기 구조식 2에서, n은 1 내지 18 중에서 선택되는 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (i) 전해액의 리튬염은 리튬퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬트리플레이트(LiCF_3SO_3), 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4) 또는 리튬트리플루오로메탄설폰아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (i) 전해액의 용매는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 테트라하이드로푸란

(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX), 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), γ -부티로락톤(GBL), 아세트니트릴(AN) 및 술폴란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (i) 전해액의 용매는 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)이고, 상기 용매의 조성은 EC:DEC=1:1의 체적비율인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 (ii) 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 캄포르퀴논(camphorquinone), 아크로일 클로라이드(acryl chloride), TPT(trimethylpropane triacrylate), PEGDA(polyethylene glycol diacrylate), AIBN, BPO, DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 (iii) 광경화성 고분자는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate: ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 (ii) 광개시제는 상기 (iii) 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 (iv) 전도성 고분자는 상기 (iii) 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 30 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 11

제3항 내지 제5항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 고체전해질용 조성물을 기관 상에 도포한 후 광조사를 수행하는 단계를 포함하는 고체전해질 제조방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 고체전해질용 첨가제를 포함하는 고체전해질.

청구항 13

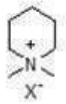
제12항의 고체전해질을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 14

제3항에 있어서,

상기 A는 하기 구조식 1-1이고,

[구조식 1-1]



상기 X^- 는 PF_6^- 또는 Tf_2N^- 인 것을 특징으로 하는 고체전해질용 조성물.

청구항 15

제13항에 따른 리튬이차전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 전기자동차나 전력저장시스템, 휴대폰, 캠코더 및 노트북으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체전해질, 이를 포함하는 고체전해질 조성물 및 이를 이용한 고체전해질의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 광경화에 의해 제조되는 고체전해질, 이를 포함하는 고체전해질 조성물 및 이를 이용한 고체전해질의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 충방전이 가능한 이차전지는 전기자동차나 전력저장시스템 등에 사용되는 대용량 전력저장전지와 휴대폰, 캠코더, 노트북 등과 같은 휴대전자기기의 소형 고성능 에너지원으로 널리 이용되고 있다. 리튬이온전지는 니켈-망간 전지나 니켈-카드뮴 전지에 비해단위면적당 용량이 크고, 자기방전율이 낮으며, 메모리 효과가 없어 사용의 편리성에서 장점을 가진다.

[0003] 리튬이온전지는 탄소계 음극, 유기용매를 함유하는 전해질 및 리튬산화물 양극으로 구성되어, 양극 및 음극에서 발생하는 화학반응을 이용하여 충전시에는 양극에서 리튬이온이 빠져나와 전해질을 통해 탄소계 음극으로 이동하고, 방전시에는 충전 과정의 역으로 진행되는 것을 특징으로 한다. 즉, 리튬이온이 양극과 음극을 오고 가는 원리를 이용하여 충방전을 여러 번 할 수 있다.

[0004] 상기 리튬이온전지는 리튬이온의 전달 매질로 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 전해질 용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체전해질을 주로 사용해 왔다. 그러나 이러한 액체 상태의 전해질은 작동 중에 누출, 충격 등에 의한 전지의 안정성에 있어서 여러가지 문제점이 발생하였다. 게다가 상기 비수계 전해질 용매의 높은 인화성으로 인해 발화, 폭발 등의 안전성 문제가 야기되었으며, 더욱이 액체 상태의 전해질은 리튬 이차전지의 충·방전시에 카보네이트 유기용매가 분해되거나 또는 전극과의 부반응을 일으켜 전지 내부에 가스를 발생시키는 등의 문제를 야기하는 것을 확인하였다. 이러한 반응은 고온 저장시에는 더욱 가속화되기 때문에 가스 발생량이 증가하게 되며, 지속적으로 발생된 가스는 전지의 내압 증가를 유발하여 전지의 두께를 팽창시키는 등 전지의 변형을 초래할 뿐만 아니라, 전지 내 전극면에서의 밀착성에서 국부적인 차이점을 발생시켜 전극반응이 전체 전극면에서 동일하게 일어나지 못하게 한다.

[0005] 따라서, 리튬이온전지의 안전성 확보를 위해, 액체전해질 대신 겔상 전해질 또는 고체전해질을 이용한 전고체 전지(All-Solid Battery)가 제안되고 있다. 상기 겔상 전해질은 중합성 단량체 및 중합개시제의 중합 반응에 의해 형성된 고분자 매트릭스에 전해질 염 및 전해질 용매를 포함하는 전해액을 함침시켜 제조되는데, 이 역시 비

수계 전해질 용매를 사용하기 때문에 소자의 열 안정성 문제가 여전히 존재하며, 기계적 물성이 취약하고, 액체 전해질에 비해 열등한 전지 성능을 가지고 있어, 아직까지 상업화되지 않고 있다.

[0006] 따라서 종래 액상 전해질 또는 겔 전해질이 갖는 낮은 에너지 밀도를 높이고, 액상의 유기 전해질이 갖는 단점을 극복하며, 전기화학적 안전성을 가진 새로운 초고용량 커패시터용 전해질에 대한 필요성이 여전히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0740548호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 유연성이 높고, 우수한 이온전도성을 갖는 고체전해질을 제조할 수 있도록 폴리에틸렌글리콜 기반의 고체전해질용 첨가제를 제공하는데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 (i) 리튬염과 용매로 구성된 전해액; (ii) 광개시제; (iii) 광경화성 고분자; 및 (iv) 하기 [화학식 1]로 표시되는 전도성 고분자;를 포함하는 고체전해질용 조성물을 제공하는데 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체전해질을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

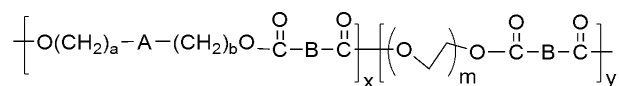
[0011] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 고체전해질을 제공하는데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 고체전해질용 첨가제를 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

상기 식에서,

[0016]

A는 하기 구조식 1 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0017]

B는 하기 구조식 2 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0018]

상기 a, b, m은 각각 독립적으로 1 내지 24 중에서 선택되는 정수이며,

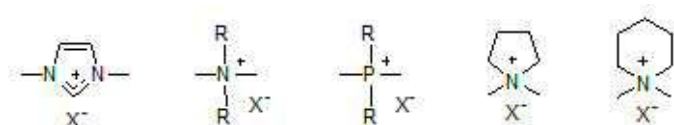
[0019]

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 99 중에서 선택되는 정수이며, 상기 y에 대한 x의 비(x/y)가 0.1 내지 1의 범위이며,

[0020]

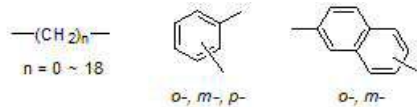
[구조식 1]

[0021]



[0022]

[0023] [구조식 2]



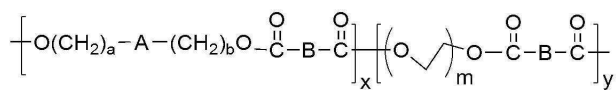
[0024]

[0025] 상기 구조식 1에서 X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 및 원자군으로서, Cl, Br, I, NO₃, CF₃CO₂, BF₄, PF₆, SbF₆, AsF₆, ClO₄, CF₃SO₃, (FSO₂)₂N, (CF₃SO₂)₂N 등으로, 전해질 제조시 첨가되는 리튬염의 종류에 따라 결정될 수 있다.

[0026] 상기 구조식 2에서, n은 1 내지 18 중에서 선택되는 정수이다.

[0027] 또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (i) 리튬염과 용매로 구성된 전해액; (ii) 광개시제; (iii) 광경화성 고분자; 및 (iv) 하기 [화학식 1]로 표시되는 전도성 고분자;를 포함하는 고체전해질용 조성물을 제공한다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 상기 식에서,

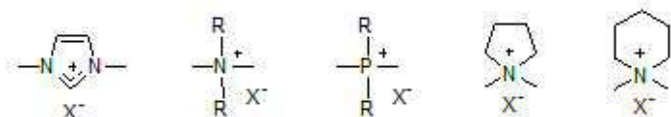
[0031] A는 하기 구조식 1 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0032] B는 하기 구조식 2 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0033] 상기 a, b, m은 각각 독립적으로 1 내지 24 중에서 선택되는 정수이며,

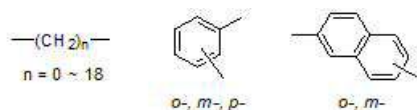
[0034] 상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 99 중에서 선택되는 정수이며, 상기 y에 대한 x의 비(x/y)가 0.1 내지 1의 범위이며,

[0035] [구조식 1]



[0036]

[0037] [구조식 2]



[0038]

[0039] 상기 구조식 1에서 X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 및 원자군으로서, Cl, Br, I, NO₃, CF₃CO₂, BF₄, PF₆, SbF₆, AsF₆, ClO₄, CF₃SO₃, (FSO₂)₂N, (CF₃SO₂)₂N 등으로, 전해질 제조시 첨가되는 리튬염의 종류에 따라 결정될 수 있다.

[0040] 상기 구조식 2에서, n은 1 내지 18 중에서 선택되는 정수이다.

[0041] 상기 (i) 전해액의 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiNO₃, LiCF₃CO₂, LiBF₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(FSO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₂N로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0042] 상기 (i) 전해액의 용매는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX), 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), γ-부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술폴란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

- [0043] 상기 (i) 전해액의 용매는 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)이고, 상기 용매의 조성은 EC:DEC=1:1의 체적비율인 것일 수 있다.
- [0044] 상기 (ii) 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 캄포르퀴논(camphorquinone), 아크로일 클로라이드(acryl chloride), TPT(trimethylpropane triacrylate), PEGDA(polyethylene glycol diacrylate), AIBN, BPO, DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0045] 상기 (iii) 광경화성 고분자는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate: ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0046] 상기 (ii) 광개시제는 상기 (iii) 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부 포함될 수 있다.
- [0047] 상기 (iv) 전도성 고분자는 상기 (iii) 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 30 중량부 포함될 수 있다.
- [0048] 또한 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 고체전해질용 조성물을 기관 상에 도포한 후 광조사를 수행하는 단계를 포함하는 고체전해질 제조방법을 제공한다.
- [0049] 또한, 상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 고체전해질은 상기 고체전해질을 합성하는 방법으로 합성된 것일 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬이차전지는 상기 고체전해질을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0051] 본 발명의 고체전해질용 첨가제를 이용하여 제조된 고체전해질은 기존의 광경화성 전해질에 비해 유연성이 높고, 전극과의 계면 안정성이 우수하여 전지조립과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있어, 다양한 전자기기에 적용이 가능하다.
- [0052] 또한, 본 발명의 고체전해질은 기존의 액체 상태 전극 활물질의 용융시 활물질이 넘치는 것을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 액체전해질 사용시 발생했던 전해질 누설 및 단락 등의 문제를 해결할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명의 고체전해질은 기존의 액체전해질에 비해 이온전도도가 현저히 높으므로, 이에 따른 리튬이차전지의 수명특성과 성능을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예의 제조공정에 따라 고체전해질을 제조하는 과정을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 실시예 1-1의 전도성 고분자에 대한 열적 특성을 분석하여 나타낸 그래프로, 도 2a는 열중량 분석법(TGA), 도 2b는 시차 주사 열량법(DSC)의 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 2-1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 고체전해질의 이온 전도도를 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 제작예 4, 비교제작예 1, 2로부터 제조된 리튬이차전지(Half cell)의 율특성을 분석한 결과 그래프이다.

도 5는 제작예 4, 5, 6으로부터 제조된 리튬이차전지(Half cell)의 율특성을 분석한 결과 그래프이다.

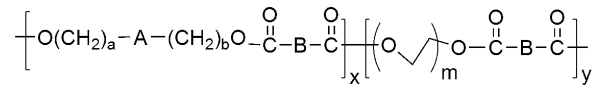
도 6은 제작예 1, 5, 6에 따라 제조된 리튬이차전지의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명의 일 측면은 하기 [화학식 1]로 표시되는 고체전해질용 첨가제에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 하기 구조식 1 중에서 선택되는 어느 하나이고,

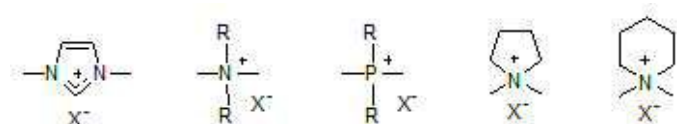
B는 하기 구조식 2 중에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 a, b, m은 동일하거나, 각각 독립적으로 1 내지 24 중에서 선택되는 정수이며,

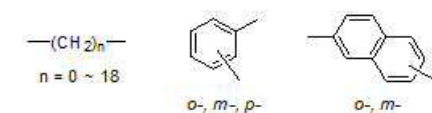
상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 99 중에서 선택되는 정수이며, 상기 y에 대한 x의 비(x/y)가 0.1 내지 1의 범위이며,

상기 구조식 1에서 X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 및 원자군으로서, Cl, Br, I, NO₃, CF₃CO₂, BF₄, PF₆, SbF₆, AsF₆, ClO₄, CF₃SO₃, (FSO₂)₂N, (CF₃SO₂)₂N 등으로, 전해질 제조시 첨가되는 리튬염의 종류에 따라 결정될 수 있다.

[구조식 1]



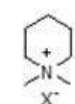
[구조식 2]



상기 구조식 2에서, n은 1 내지 18 중에서 선택되는 정수이다.

이때, 상기 화학식 1에서, 상기 A는 [구조식 1-1]로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직한데, 이는 본 발명의 백본구조에서 디하이드록시 피페리딘음이 도입될 때, 1.15 내지 1.3배 이상의 치수 안정성을 확보할 수 있기 때문이다.

[구조식 1-1]



상기 화학식 1로 표시되는 고체전해질용 첨가제는 상기 X⁻가 PF₆⁻ 또는 Tf₂N⁻인 것이 바람직한데, 이는 온도변화에도 가장 높은 이온전도도를 유지할 수 있도록 하기 때문이다.

또한, 상기 화학식 1에서, 상기 B는 탄소수 2 내지 10의 알킬기인 것이 바람직한데, 다른 구조식을 사용하는 것

보다 고온에서도 사용하여도 우수한 유연성을 확보할 수 있기 때문이다.

[0075] 상기 화학식 1에서, a, b는 동일하거나 각각 독립적으로 5 내지 15 중 선택되는 정수일 수 있고, 보다 바람직하게는 8 내지 12 중에서 선택되는 정수일 수 있으며, 가장 바람직하게는 10 내지 12 중에서 선택되는 정수일 수 있다.

[0076] 상기 화학식 1에서, x/y의 비는 0.1 내지 1일 수 있고, 바람직하게 0.5 내지 1일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1일 수 있다.

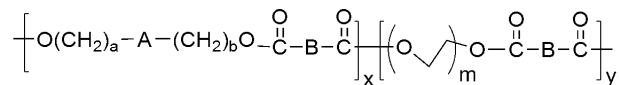
[0077] 종래 기술에 따른 광경화성 전해질은 액체 상태로 존재하다가 광경화시 고체전해질을 형성하게 된다. 대부분의 광경화성 전해질은 기계적 물성이 우수한 경우에는 전해질의 이온전도도가 만족할만한 수준에 이르지 못하고, 전해질의 이온전도도가 우수하면 유연성과 같은 기계적 물성이 양호하지 못해, 실제 전해질로 적용에 많은 한계 점이 존재했다.

[0078] 본 발명의 고체전해질용 첨가제는, 기존의 광경화성 전해질에 첨가함으로써, 전해질의 유연성과 같은 기계적 물성을 지속적으로 유지할 수 있게 하고, 전극과 전해질 계면에서 안정성을 확보할 수 있으므로 전기조립과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있도록 한다. 그리고 이온전도도를 개선할 수 있고, 액체 전해질에 대한 안정성을 확보할 수 있다.

[0079] 따라서, 본 발명의 고체전해질용 첨가제는 고체전해질의 이온전도도와 기계적 물성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 액체 전해질에 대한 안정성의 향상도 도모할 수 있으므로, 이를 포함하여 제조된 고체전해질을 이용하여 수명과 성능이 전체적으로 향상된 리튬이차전지를 제작할 수 있게 되는 것이다.

[0080] 본 발명의 다른 측면은 (i) 리튬염과 용매로 구성된 전해액; (ii) 광개시제; (iii) 광경화성 고분자; 및 (iv) 하기 [화학식 1]로 표시되는 전도성 고분자;를 포함하는 고체전해질용 조성물에 관한 것이다.

[0081] [화학식 1]



[0082]

상기 식에서,

[0083]

A는 하기 구조식 1 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0084]

B는 하기 구조식 2 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0085]

상기 a, b, m은 각각 독립적으로 1 내지 24 중에서 선택되는 정수이며,

[0086]

상기 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 99 중에서 선택되는 정수이며, 상기 y에 대한 x의 비(x/y)가 0.1 내지 1의 범위이며,

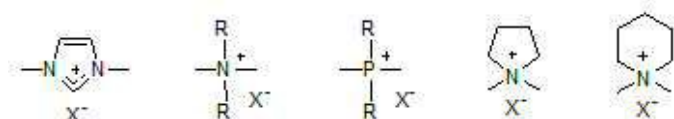
[0087]

상기 구조식 1에서 X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 및 원자군으로서, Cl, Br, I, NO₃, CF₃CO₂, BF₄, PF₆, SbF₆, AsF₆, ClO₄, CF₃SO₃, (FSO₂)₂N, (CF₃SO₂)₂N 등으로, 전해질 제조시 첨가되는 리튬염의 종류에 따라 결정될 수 있다.

[0088]

[구조식 1]

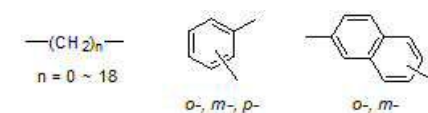
[0089]



[0090]

[구조식 2]

[0091]



[0092]

- [0093] 상기 구조식 2에서, n은 1 내지 18 중에서 선택되는 정수이다.
- [0094] 상기 (i) 전해액의 용매는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX), 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), γ -부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술폴란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0095] 상기 (i) 전해액의 용매는 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)이고, 상기 용매의 조성은 EC:DEC=1:1의 체적비율인 것일 수 있다.
- [0096] 한편, 상기 전해액 내 상기 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5.0 M일 수 있는데, 이러한 농도 범위의 전해액을 사용함으로써, 적절한 점도를 가지는 고체전해질용 조성물을 제조할 수 있으면서도, 상기 전해액 내 리튬염을 충분히 용해 및 해리시킬 수 있어, 양이온의 효과적인 이동을 가능하게 할 수 있어, 추후 제조되는 고체전해질의 이온전도도를 최적화시킬 수 있다. 이때, 전해액 내 리튬염의 농도가 0.1 M 미만인 경우, 전해액 내 용해 및 해리되는 리튬염이 충분하지 못한 문제점이 있고, 전해액 내 리튬염의 농도가 5.0 M을 초과하는 경우, 전해액 내 리튬염을 모두 용해 및 해리시키지 못하는 문제점이 있다. 결과적으로, 추후 제조될 고체전해질의 이온전도도를 저하시키는 문제점을 가진다.
- [0097] 상기 (iii) 광경화성 고분자는 (i) 전해액 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부 포함되는 것이 바람직하나, 이에 특별히 한정되지 않는다. 이때, 전해액의 상대적인 함량이 너무 낮은 경우에는 과도한 가교 결합으로 인해 이온전도도가 저하되어 이차전지의 성능 저하를 초래하게 되는 문제점이 있고, 전해액의 상대적인 함량이 너무 높은 경우에는 겔이 제대로 형성되지 않는 문제점이 있다.
- [0098] 본 발명의 고체전해질용 조성물로 제조된 고체전해질은 (iv) 전도성 고분자에 의해 적정한 유동성과 탄성을 가지므로 높은 유연성 및 기계적 물성과 더불어 이온 전도성을 가질 수 있도록 한다.
- [0099] 상기 (iv) 전도성 고분자가 포함되지 않은 경우, 이온의 이동에 영향을 주는 고분자 사슬(polymer chain)의 유동성(mobility)이 억제되어 이온 전도도가 떨어지는 경향이 있고, 기계적 물성 측면에서도 유연성이 낮아, 전극과의 계면 안정성이 현저히 낮아지는 문제가 나타난다.
- [0100] 상기 (ii) 광개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 캄포르퀴논(camphorquinone), 아크로일 클로라이드(acryl chloride), TPT(trimethylolpropane triacrylate), PEGDA(polyethylene glycol diacrylate), AIBN, BPO, DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0101] 상기 (ii) 광개시제는 상기 (iii) 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부 포함될 수 있고, 상기 광개시제의 함량이 상기 범위일 때 중합 반응의 반응성을 갖는다.
- [0102] 상기 고체전해질용 조성물에는 유기용매가 더 포함될 수 있고, 바람직하게는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사메틸포스포아미드(hexamethyl phosphoramidate), 니트로벤젠유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 및 삼염화 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있는데, 가장 바람직하게는 n-글라임(glyme)일 수 있다.
- [0103] 상기 유기용매의 함량은 상기 (iv) 전도성 고분자 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 3000 중량부 포함될 수 있다. 이때, Tf_2N^- 은 trifluoromethanesulfonylamide($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)를 의미한다.
- [0104] 상기 (iii) 광경화성 고분자는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate: ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴

레이트(PETA), 에톡시레이트드 프로폭시레이트드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPOTA), 프로폭실레이트드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [0105] 상기 (iv) 전도성 고분자는 상기 (iii) 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 30 중량부 포함될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 25 중량부, 보다 바람직하게는 6 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량부, 보다 더 바람직하게는 13 내지 20 중량부이며, 가장 바람직하게는 광범위한 온도범위에서 보다 우수한 이온전도도를 확보하기 위해 20 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0106] 상기 (iii) 광경화성 고분자와 상기 (iv) 전도성 고분자의 혼합 중량비는 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 9일 수 있다. 만약 상기 (iii) 광경화성 고분자가 상기 범위를 벗어날 경우에는 탄성이 약하여 기계적 물성이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [0107] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 고체전해질용 조성물을 기판 상에 도포한 후 광조사를 수행하는 단계를 포함하는 고체전해질 제조방법에 관한 것이다.
- [0108] 본 발명에서 상기 광은 자외선(UV)일 수 있다. 광을 이용하여 중합반응을 실시함으로써, 리튬 금속 박막 상부에 고체전해질을 형성하는 경우, 리튬 금속 박막이 열에 의해 변형되는 것을 방지할 수 있다.
- [0109] 상기 광조사 단계는 1 내지 30 분 동안 수행될 수 있다.
- [0110] 상기 고체전해질용 조성물의 도포방법은 전해질 형성시 통상적으로 이용가능한 방법이라면 특별히 이에 제한되지 않으며, 예를 들어 스핀코팅, 롤코팅, 커튼코팅, 압출, 캐스팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄 및 닥터블레이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 하나 이상의 방법이 이용될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 방법으로 제조되는 고체전해질에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고체전해질은 (iv) 전도성 고분자에 의한 적절한 유동성을 가지므로 높은 이온전도도와 함께, 탄성을 가질 수 있어 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.
- [0112] 구체적으로 본 발명에 따른 고체전해질은 10^{-4} S/cm 내지 10^{-2} S/cm의 이온전도도, 1 MPa 내지 100 MPa의 인장강도, 20% 내지 500%의 신장률을 가질 수 있다.
- [0113] 일반적으로 8.0×10^{-4} S/cm 이하의 이온전도도를 갖는 경우 0.1 MPa 이하의 인장강도를 갖는데 반해, 본원발명의 고체전해질은 유연성과 기계적 물성을 동시에 만족시킵고 동시에 우수한 이온전도도까지 나타낸다.
- [0114] 본 발명의 또 다른 측면은 고체전해질을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [0115] 상기 리튬 이차전지는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온이차전지, 리튬 폴리머 이차전지, 리튬 이온 폴리머 이차전지, 리튬 공기 이차전지 및 리튬 황 이차전지인 것이 바람직하나, 특별히 이에 한정되지 않는다.
- [0116] 리튬이차전지는 양극과 음극 사이에 본 발명에 따른 고체전해질이 개재되어 있는 구조일 수 있다. 고체전해질과 양극 사이에는 중간층이 더 포함될 수 있다. 상기 중간층은 고체전해질과 다른 조성을 갖고 있는 액체 전해질, 고분자 이온성 액체, 고체 전해질, 겔 전해질 및 세퍼레이터로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0117] 또한, 본 발명은 상기 리튬이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈 및 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩으로 사용될 수 있다.
- [0118] 상기 전지팩은 특히 높은 유연성과 수명특성 등이 요구되는 다양한 디바이스에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 휴대전화, 노트북, 컴퓨터, 풍력이나 태양광 등의 발전설비의 축전지, 전기자동차, 무정전 전원장치, 가정용 축전지 등의 분야에서 널리 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0120] <실시예 및 제작예>

[0121] 실시예 1-1. 전도성 고분자 piperidinium Tf₂N-PEG copolyester(PE-C11Pipe-Tf₂N)의 합성.

[0122] [화학식 2]

[0123]

[0124] 디하이드록시 피페리디늄 Tf₂N⁻(dihydroxyl piperidinium Tf₂N⁻) 0.5 당량, PEG 0.5 당량 및 sebacoyl chloride 1.0 당량을 diglyme 용매에 녹이고 아르곤 기체와 함께 150 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르에 3회 이상 침전시켜 [화학식 2]의 물질을 얻었다. 본 실시예에서는 [화학식 2]에서의 X = Tf₂N, x/y 비율이 1.0 으로 제조하였다.

[0125] 실시예 1-2. 전도성 고분자 piperidinium PF₆-PEG copolyester(PE-C11Pipe-PF₆)의 합성.

[0126] [화학식 2]

[0127]

[0128] 디하이드록시 피페리디늄 PF₆⁻(dihydroxyl piperidinium PF₆⁻) 0.5 당량, PEG 0.5 당량 및 sebacoyl chloride 1.0 당량을 diglyme 용매에 녹이고 아르곤 기체와 함께 150 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르에 3회 이상 침전시켜 [화학식 2]의 물질을 얻었다. 본 실시예에서는 [화학식 2]에서의 X = PF₆, x/y 비율이 1.0 으로 제조하였다.

[0129] 실시예 1-3. 전도성 고분자 pyrrolidinium Tf₂N-PEG copolyester(PE-C11Pyr-Tf₂N)의 합성.

[0130] [화학식 3]

[0131]

[0132] 1,1 디메틸피롤리디늄 Tf₂N⁻(1,1-dimethylpyrrolidinium Tf₂N⁻) 0.5 당량, PEG 0.5 당량 및 sebacoyl chloride 1.0 당량을 diglyme 용매에 녹이고 아르곤 기체와 함께 150 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르에 3회 이상 침전시켜 [화학식 3]의 물질을 얻었다. 본 실시예에서는 [화학식 3]에서의 X = Tf₂N, x/y 비율이 1.0 으로 제조하였다.

[0133] 실시예 1-4. 전도성 고분자 pyrrolidinium PF₆-PEG copolyester(PE-C11Pyr-PF₆)의 합성.

[0134] [화학식 3]

[0135]

- [0136] 1,1 디메틸피롤리디늄 PF_6^- (1,1-dimethylpyrrolidinium PF_6^-) 0.5 당량, PEG 0.5 당량 및 sebacoyl chloride 1.0 당량을 diglyme 용매에 녹이고 아르곤 기체와 함께 150°C 에서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르에 3회 이상 침전시켜 [화학식 3]의 물질을 얻었다. 본 실시예에서는 [화학식 3]에서의 $X = \text{PF}_6$, x/y 비율이 1.0으로 제조하였다.
- [0137] **실시예 2-1. 고체전해질의 제조**
- [0138] EC:DEC가 1:1 체적비(v/v)로 혼합된 용매를 준비하고, 여기에 1 M의 LiPF_6 혼합하여 액체 전해질을 제조하였다. 상기 액체 전해질에 상기 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one: HMPP), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate : ETPTA)를 부가하여 고체전해질용 조성물을 얻었다.
- [0139] 상기 액체 전해질 100 중량부를 기준으로 ETPTA(광경화성 고분자)는 17.6 중량부 첨가하였고, 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 전도성 고분자 6.7 중량부, HMPP(광개시제) 1 중량부 첨가하였다.
- [0140] 상기 고체전해질용 조성물을 기재상에 닥터 블레이드를 이용하여 코팅한 다음 이를 40°C 에서 1시간 동안 건조한 다음, 여기에 UV를 약 10분 동안 조사하여 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 $40\ \mu\text{m}$ 이었다.
- [0141] **실시예 2-2. 고체전해질의 제조**
- [0142] 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 실시예 1-2로부터 제조된 전도성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0143] **실시예 2-3. 고체전해질의 제조**
- [0144] 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 실시예 1-3으로부터 제조된 전도성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0145] **실시예 2-4. 고체전해질의 제조**
- [0146] 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 실시예 1-4로부터 제조된 전도성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0147] **실시예 2-5. 고체전해질의 제조**
- [0148] 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 6.7 중량부 첨가하는 것 대신 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자를 13.3 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0149] **실시예 2-6. 고체전해질의 제조**
- [0150] 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 6.7 중량부 첨가하는 것 대신 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자를 20 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0151] **비교예 1. 고체전해질의 제조**
- [0152] 고체전해질용 조성물 제조시 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자가 부가되지 않은 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0153] **비교예 2. 고체전해질의 제조**
- [0154] 고체전해질용 조성물 제조시 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 PEG(평균 분자량 1000)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고체전해질을 제조하였다.
- [0155] **제작예 1: 리튬이차전지(Half Cell)의 제조**
- [0156] 실시예 2-1에 따라 제조된 고체전해질용 조성물을 리튬 금속 박막(두께: 약 $20\ \mu\text{m}$) 상부에 닥터블레이드로 약 $8\ \mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다. 상기 코팅된 결과물을 약 25°C 에서 건조시킨 후, UV를 약 10분 동안 조사하여 고체전

해질이 형성된 리튬 금속 음극을 제조하였다.

[0157] 이와 별도로 LiCoO_2 , 도전제(Super-P; Timcal Ltd.), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride:PVdF) 및 N-피롤리돈을 혼합하여 양극 조성물을 얻었다. 양극 조성물에서 LiCoO_2 , 도전제 및 PVdF의 혼합중량비는 97:1.5:1.5이었다.

[0158] 상기 양극 조성물을 알루미늄 호일(두께: 약 $15\mu\text{m}$) 상부에 코팅하고 25°C 에서 건조한 다음, 건조된 결과물을 진공, 약 110°C 에서 열처리하여 양극을 제조하였다. 상기 과정에 따라 얻은 양극과 리튬 금속 음극 사이에 고체 전해질을 배치되도록 하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0159] **제작예 2 내지 6: 리튬이차전지(Half Cell)의 제조**

[0160] 실시예 2-1에 따라 얻은 고체전해질용 조성물 대신 실시예 2-2 내지 2-6에 따라 얻은 고체전해질용 조성물을 각각 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0161] **비교제작예 1 내지 2: 리튬이차전지(Half Cell)의 제조**

[0162] 실시예 2-1에 따라 얻은 고체전해질용 조성물 대신 비교예 1, 비교예 2에 따라 얻은 전해질 조성물을 각각 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0163] <시험예>

[0164] **시험예 1. 실시예 1-1 내지 1-4의 전도성 고분자 열적 특성 평가**

[0165] 온도 변화에 열적 특성 평가를 위하여 열중량 분석법(Thermogravimetric Analysis, TGA) 및 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 통하여 분석하였다.

[0166] 열중량 분석법(TGA)는 TA Instrument사의 SDT600을 사용하여 측정하였고, 시차주사 열량법(DSC)는 TA Instrument사의 Q200 시차주사 열량분석계를 통하여 원하는 온도 범위에서의 열적 변화 특성을 분석하여 도 2에 나타내었다.

[0167] 도 2는 실시예 1-1의 전도성 고분자에 대한 열적 특성을 분석하여 나타낸 그래프로, 도 2a에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자는 362°C 에서 5% 무게 감소함을 확인하였고, 대략 350°C 까지 열적으로 안정함을 알 수 있다.

[0168] 한편, 도 2b의 DSC 결과에 따르면, 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자는 -57°C 에서 유리전이온도(Glass Trnsition Temperature, T_g)를 나타내며, 그보다 높은 온도 범위에서는 별다른 상전이 특성을 나타내지 않아, 무정형(amorphous) 고분자 물질임을 알 수 있다.

[0169] **시험예 2. 이온전도도 평가**

[0170] 실시예 2-1에 따라 제조된 고체전해질과 비교예 1, 2에 따라 제조된 고체전해질의 전도도를 하기 방법에 따라 측정하였다. 실시예 2-1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 고체전해질을 1 Hz 내지 1 MHz 주파수 범위에서 10 mV의 전압 바이어스를 주고 온도를 스캔하며 저항을 측정함으로써 이온 전도도를 평가하여 도 3에 나타내었다.

[0171] 도 3은 실시예 2-1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 고체전해질의 이온 전도도를 평가한 결과를 나타낸 것이고, 이에 따르면, 실시예 2-1에 따라 제조된 고체전해질은 비교예 1 및 2에 따라 제조된 고체전해질과 비교하여 이온 전도도가 매우 증가됨을 알 수 있었다. 구체적으로 비교예 1의 고체전해질과 비교하여 실시예 2-1의 고체전해질은 이온 전도도가 1.21 배 이상 증가되었고, 비교예 2의 고체전해질에 비해 실시예 2-1의 고체전해질은 1.3 배 이상 증가하였다.

[0172] **시험예 3. 율특성 평가**

[0173] 고체전해질용 조성물에 사용된 전도성 고분자의 종류, 사용유무에 따른 리튬이차전지의 율특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 제작예 1, 비교제작예 1, 2로부터 제조된 리튬이차전지(Half cell)로 시험을 수행하였다. 즉 제작예 1, 비교제작예 1, 2의 리튬이차전지를 0.2C(72 mA/g)의 전류로 1 cycle 충방전을 실시한다. 이어서 충전은 0.2C(72 mA/g)의 전류로 고정하고, 0.2C(72 mA/g), 0.5C(180 mA/g), 1C(360 mA/g), 2C(720 mA/g), 3C(1080 mA/g), 5C(1800 mAh/g), 10C(3600 mAh/g)의 전류로 방전을 각각 5 cycle씩 수행한다. 그리고 다시 0.2C (72

mA/g)의 전류로 각각 2 cycle씩 충방전을 수행하였으며, 그 결과는 도 4와 같다.

[0174] 도 4는 제작예 1, 비교제작예 1, 2로부터 제조된 리튬이차전지(Half cell)의 율특성을 분석한 결과 그래프로, 이에 따르면 전도성 고분자가 첨가된 고체전해질은 리튬이차전지의 율특성을 현저히 개선시키고 있음을 알 수 있다.

[0175] 이러한 결과는 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자를 고체전해질용 조성물(실시예 2-1)에 추가함으로써, 유연성을 부가하고, 전극과의 계면 안정성을 향상시키며, 전지조립과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 뿐만 아니라 이온전도성을 높여 리튬이차전지의 수명특성과 성능을 증가시키는데 효과가 있다는 것을 나타낸다.

[0176] 시험예 4. 전도성 고분자 첨가량에 따른 율특성 평가

[0177] 고체전해질용 조성물에 사용된 전도성 고분자의 함량에 따른 리튬이차전지의 율특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 제작예 1, 5, 6으로부터 제조된 리튬이차전지(Half cell)로 시험을 수행하였다. 즉 제작예 1, 5, 6의 리튬이차전지를 0.2C(72 mA/g)의 전류로 1 cycle 충방전을 실시한다. 이어서 충전은 0.2C(72 mA/g)의 전류로 고정하고, 0.2C(72 mA/g), 0.5C(180 mA/g), 1C(360 mA/g), 2C(720 mA/g), 3C(1080 mA/g), 5C(1800 mAh/g), 10C(3600 mAh/g)의 전류로 방전을 각각 3 초씩 수행한다. 그리고 다시 0.2C (72 mA/g)의 전류로 각각 2 cycle씩 충방전을 수행하였으며, 그 결과는 도 5와 같다.

[0178] 도 5는 제작예 1, 5, 6으로부터 제조된 리튬이차전지(Half cell)의 율특성을 분석한 결과 그래프로, 이에 따르면 전도성 고분자의 함량에 따라 리튬이차전지의 율특성은 큰 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다.

[0179] 이러한 결과는 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자를 고체전해질용 조성물에 추가할 때, 전도성 고분자의 함량에는 큰 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다. 다만 전도성 고분자가 높아질수록 높은 방전율(C-rate)에서 우수한 방전용량을 나타내기 때문에, 보다 바람직하게는 전도성 고분자가 10 내지 30% 포함되는 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 전도성 고분자가 20% 포함되는 것일 수 있다.

[0180] 시험예 5. 전도성 고분자 첨가량에 따른 수명특성 평가

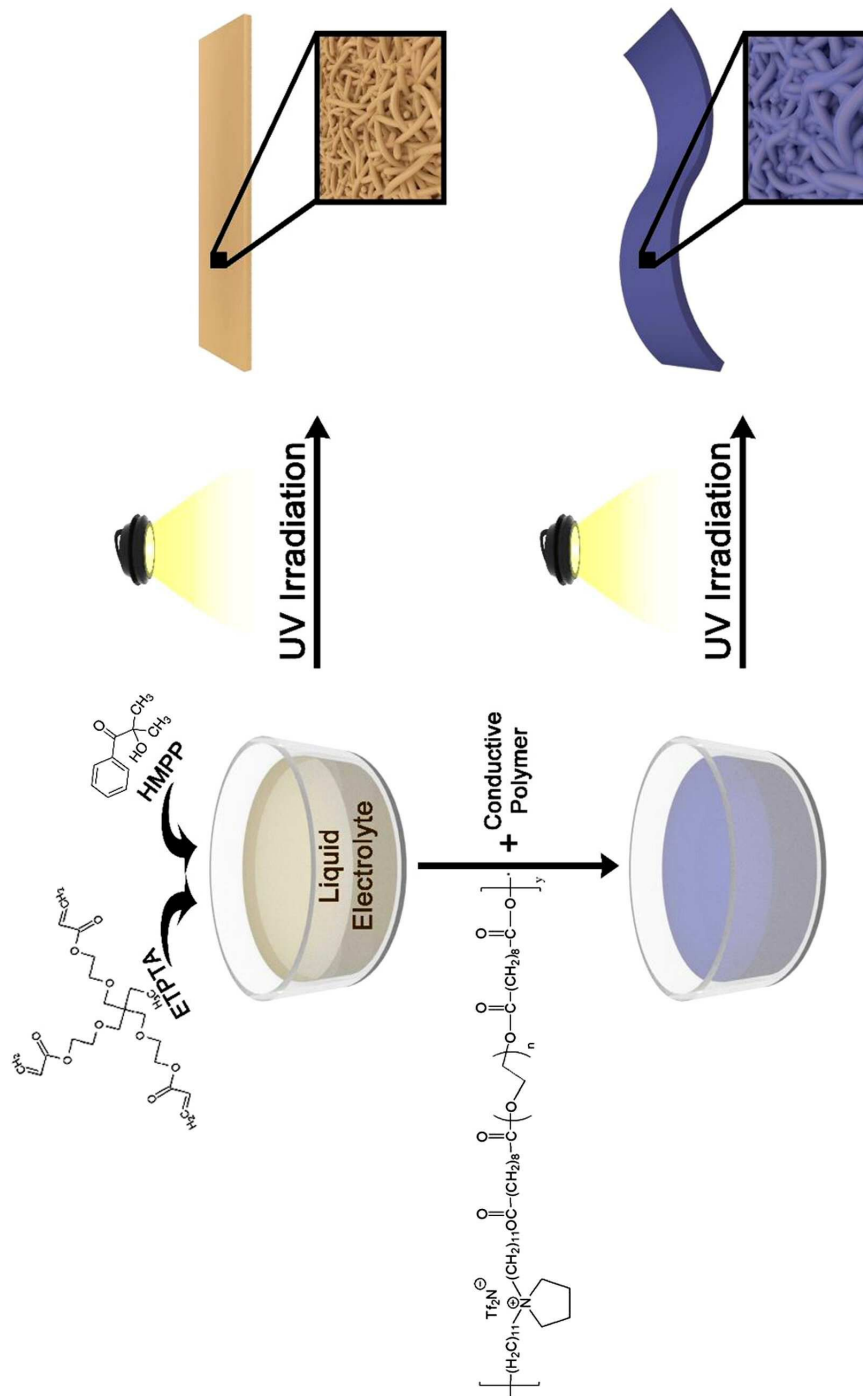
[0181] 제작예 1, 5, 6에 따라 제조된 리튬이차전지에 대하여 상온(25℃)에서 리튬 금속 대비 3.0 ~ 4.4 V의 전압 범위에서 0.5C의 정전류로 충전을 실시한 다음, 0.5C로 4.4V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 0.72mA 전류로 정전류 방전을 수행하였다. 상술한 충방전 과정을 150회 반복적으로 실시하였다. 제작예 1, 5, 6에 따라 제조된 리튬이차전지의 충방전 특성 평가 결과는 하기 도 6에 각각 나타내었다.

[0182] 도 6은 제작예 1, 5, 6에 따라 제조된 리튬이차전지의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 것으로, 이에 따르면 제작예 1, 5, 6은 150회 사이클동안 충방전용량이 거의 100% 유지되고 있음을 확인한 바, 수명특성이 매우 우수함을 알 수 있다.

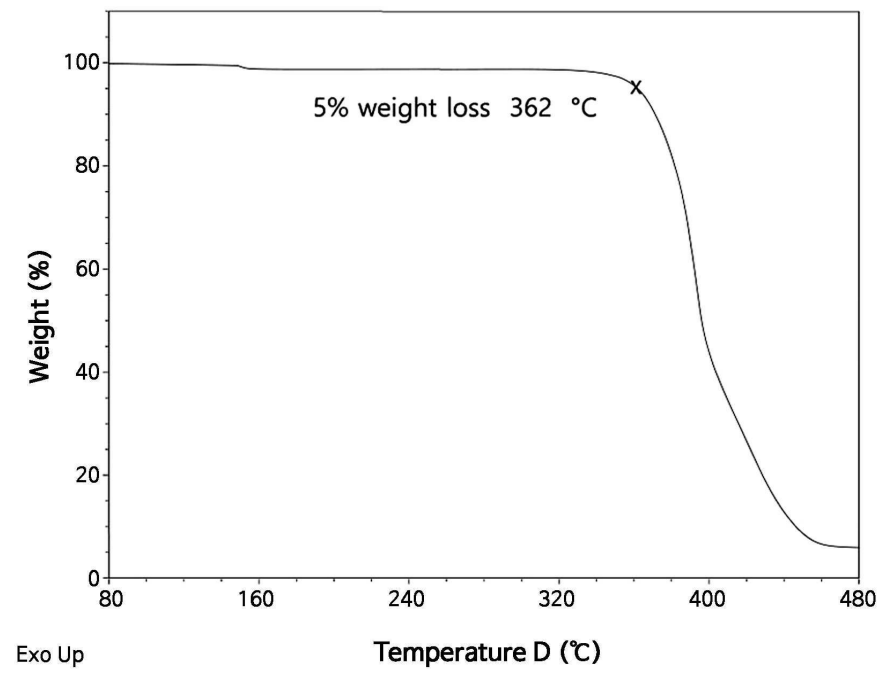
[0183] 도 7은 실시예 2-1로부터 제조된 고체전해질의 실제 모습을 촬영한 것으로, 이에 따르면 실시예 2-1로부터 제조된 고체전해질은 우수한 유연성을 나타내며, 수회 반복된 굽힘에도 결함, 손상이 발생하지 않음을 확인하였다.

도면

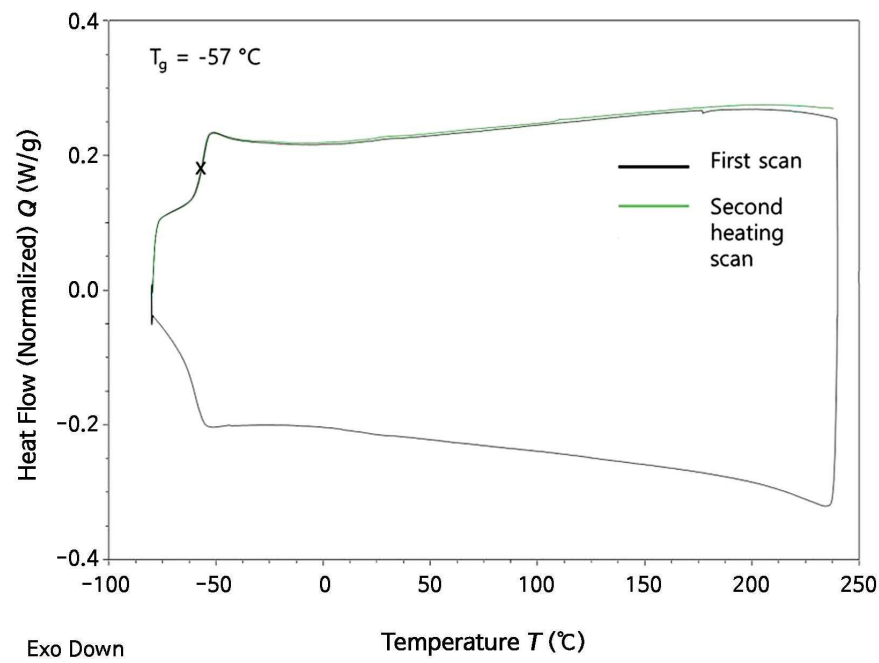
도면1



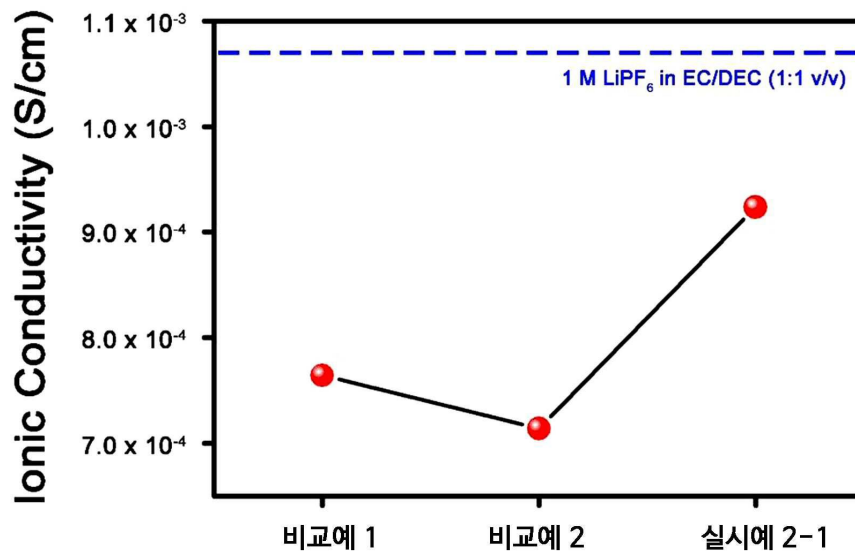
도면2a



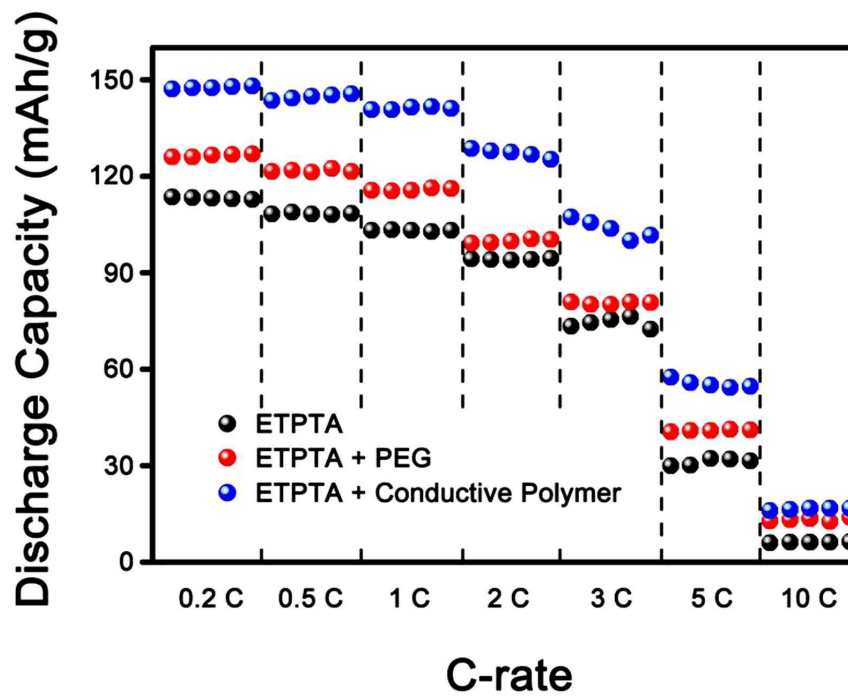
도면2b



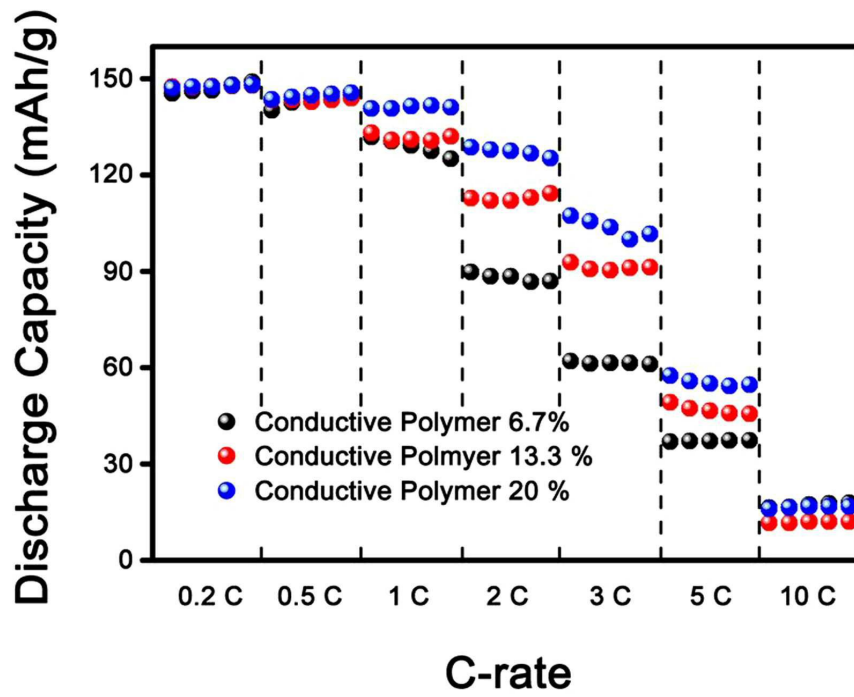
도면3



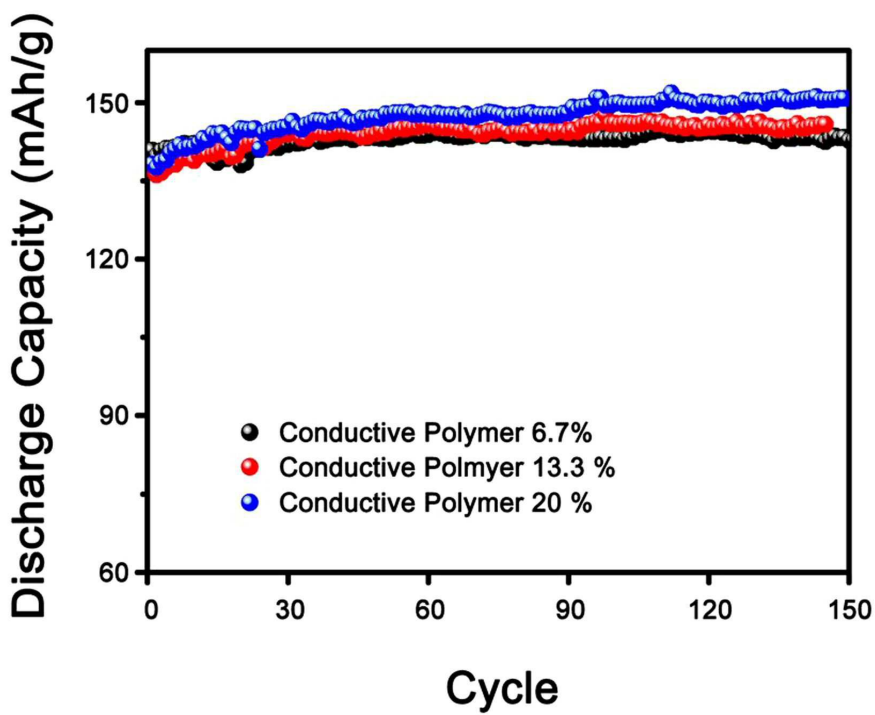
도면4



도면5



도면6



도면7

