

출원번호통지서

출원일자 2024.01.02
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(11596)
출원번호 10-2024-0000288 (접수번호 1-1-2024-0003210-28)
(DAS접근코드EAAD)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 충현(9-2010-100021-9)
발명자성명 이상영 오경석 김중휘
발명의명칭 종합 고분자 전해질 기반 고체 후막 전극 및 그 제조방법

특허청장

<< 안내 >>

- 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
- 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
- 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
- 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <https://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 11596

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 연세대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2005-009509-9

【대리인】

【명칭】 특허법인 충현

【대리인번호】 9-2010-100021-9

【지정된변리사】 김성수, 양진, 손성철, 손세일

【포괄위임등록번호】 2010-014981-7

【발명의 국문명칭】 중합 고분자 전해질 기반 고체 후막 전극 및 그 제조방법

【발명의 영문명칭】 Crosslinked polymer electrolyte-based solid thick electrode and process of preparing the same

【발명자】

【성명】 이상영

【성명의 영문표기】 LEE, Sang-Young

【주민등록번호】 681215-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 207호

【발명자】

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, Kyeong-Seok

【주민등록번호】 941202-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 GS칼텍스 산학
협력관 406호

【발명자】

【성명】 김중휘

【성명의 영문표기】 KIM, Jung-Hui

【주민등록번호】 940717-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제1공학관
A238호

【출원언어】 국어

【우선권 주장】

【출원국명】 KR

【출원번호】 10-2023-0006804

【출원일자】 2023. 01. 17

【증명서류】 미첨부

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711128100

【과제번호】 2021R1A2B5B03001615

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 중견연구자지원사업

【연구과제명】 단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템

【과제수행기관명】 연세대학교

【연구기간】 2021. 03. 01 ~ 2022. 02. 28

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711156356

【과제번호】 2018M3D1A1058744

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 미래소재디스커버리지원

【연구과제명】 초이온 전도체의 고체 전해질 적용 연구

【과제수행기관명】 고려대학교

【연구기간】 2022. 01. 16 ~ 2023. 01. 15

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 충현

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 48 면 0 원

【우선권주장료】	1 건	18,000 원
【심사청구료】	21 항	1,237,000 원
【합계】	1,301,000원	
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]	
【감면후 수수료】	659,500 원	

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

중합 고분자 전해질 기반 고체 후막 전극 및 그 제조방법 {Crosslinked polymer electrolyte-based solid thick electrode and process of preparing the same}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 중합 고분자 전해질 기반 고체 후막 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 전자기기 성능의 급속한 발전에 따라, 이를 구동하기 위한 고성능 이차전지 개발의 필요성이 증대되고 있다. 대표적으로, 전기 자동차에 대한 수요가 폭발적으로 확대됨에 따라 높은 에너지 밀도를 가지는 전지의 확보가 절실한 상황이다. 최근 에너지 밀도가 높은 새로운 전극 활물질에 대한 연구가 활발히 수행되고 있기는 하지만, 이러한 신규 전극 활물질을 실제 이차전지에 적용하기 위해서는 많은 시간과 노력이 필요한 게 현실이다.

【0003】 기존 전극 활물질을 그대로 사용하면서 비교적 쉽게 전지의 에너지 밀도를 높이는 방법은 전극의 활물질 코팅층 두께를 증가시키는 것이다. 예를 들어, 25 μm 두께의 기존 전극 8장을 200 μm 두께의 후막 전극 1장으로 교체할 경우, 전지의 무게와 부피를 30% 이상 감소시킬 수 있으며, 이를 통해 전지 에너지

밀도 향상을 도모할 수 있게 된다.

【0004】 그러나 이와 같은 후막 전극의 상업적 적용은 첫째 기존 전극 제조 공정에서는 전극 건조 과정 도중 물리적 균열이 발생하는 문제로 인해 전극의 후막화가 쉽지 않다는 점, 둘째 후막 전극에서는 전자 및 이온의 이동이 어려워 전기화학적 특성이 크게 저하된다는 두 가지 이유로 많은 어려움을 겪고 있다(도 1a).

【0005】 이에 대한 해결책으로 새로운 전극 구조 도입 등 다양한 시도가 보고되고 있지만, 복잡하고 값비싼 제조 공정이 요구되며 이로 인해 오히려 후막 전극의 상업화 가능성을 감소시키는 문제가 있어, 관련한 기술 개발이 절실한 형편이다.

【0006】 한편, 최근에는 에너지 밀도와 안전성이 모두 향상된 리튬전지의 개발이 요구되면서, 액체 전해질 대신에 고체 전해질을 이용하는 전고체전지가 차세대 전지로 각광받고 있다.

【0007】 고체 전해질은 그 소재에 따라 고분자 고체 전해질 또는 무기물 고체 전해질로 분류될 수 있으며, 특히, 무기물 고체 전해질은 높은 이온전도도를 확보할 수 있어서 이를 적용하고자 하는 시도가 많았다. 그러나, 무기물 고체 전해질은 화학적 불안정성, 전극과의 높은 계면 저항을 가지며, 셀 제조 및 구동 과정에서 고온/고압 조건이 요구되어 상업화에 어려움이 있는 한계가 있다.

【0008】 반면, 고분자 고체 전해질은 유연성, 경량성, 가공성 측면에서 무기물 고체 전해질 보다 우수한 장점이 있다. 그러나, 고분자 고체 전해질은 종래의

액체 전해질 및 무기 고체전해질에 비해 이온전도도 및 리튬 이온 수율 등이 낮은 문제가 있고, 전기화학창이 낮아 고전압 양극 소재와의 조합에 어려움이 있다.

【0009】 이를 해결하기 위해, 양이온성 고분자(cationic polymer), 음이온성 고분자(anionic polymer) 등의 이온성 고분자(ionic polymer) 재료를 적용하는 연구가 진행되고 있으나, 아직까지 이온전도도가 충분하지 않으며 이온전도도가 다소 향상된다 하더라도 고용량 양극 소재와의 호환성이 낮은 한계가 있는 실정이다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0010】 (특허문헌 0001) 1. 한국 공개특허 제10-2013-014295호

(특허문헌 0002) 2. 한국 등록특허 제10-0663019호

(특허문헌 0003) 3. 일본 공개특허 제05062858호

(특허문헌 0004) 4. 일본 공개특허 제2004-053292호

【비특허문헌】

【0011】 (비특허문헌 0001) 1. J. Mater. Chem., 2001, 11, 1057-1062.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0012】 이러한 기존 기술의 한계를 극복하기 위하여, 본 발명에서는 종래 액체 전해질을 주입하는 방식 대신에 리튬 염과 고분자 단량체를 포함하는 조성물을 다공성 전극 내에 함침하는 발명을 제공한다(도 1b).

【과제의 해결 수단】

【0013】 본 발명의 일 측면은 (A) 고분자 미함침 전극에 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 투입하는 단계, 및 (B) 상기 고분자 미함침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시키는 단계,를 포함하는 고분자 함침 전극의 제조방법에 관한 것이다.

【0014】 본 발명의 다른 측면은 (A-1) 고분자 미함침 전극 위에 지지체를 위치시키는 단계, (A-2) 상기 고분자 미함침 전극과 상기 지지체가 함침되도록 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체 위로 투입하는 단계, 및 (B') 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체에 투입된 고분자 단량체를 중합시키는 단계,를 포함하는 고분자 함침 전극의 제조방법에 관한 것이다.

【0015】 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 다공성 전극, (b) 상기 다공성 전극 내부에 존재하는 고분자, 및 (c) 상기 고분자 내에 분산되어 존재하는 리튬 염을 포함하는 고분자 함침 전극으로서, 상기 고분자 함침 전극은 5-10,000nm의 공극 반경 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만이고, 상기 고분자 함침 전극 내부에는 상기 고분자를 용해할 수 있는 용매가 전혀 존재

하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극에 관한 것이다.

【0016】 본 발명의 또 다른 측면은 (a-1) 다공성 전극, (a-2) 상기 다공성 전극 위에 위치한 다공성 지지체, (b') 상기 다공성 전극 및 상기 다공성 지지체 내부에 존재하는 고분자, 및 (c') 상기 고분자 내에 분산되어 존재하는 리튬 염을 포함하는 고분자 함침 전극으로서, 상기 고분자 함침 전극은 5-10,000nm의 공극 반경 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만이고, 상기 고분자 함침 전극 내부에는 상기 고분자를 용해할 수 있는 용매가 전혀 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극에 관한 것이다.

【0017】 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 다양한 구현예에 따른 고분자 함침 전극을 포함하는 전고체 전지 및 이를 포함하는 통신장치, 운송장치, 에너지 저장장치 등에 관한 것이다.

【0018】 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 고분자 미함침 전극에 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 투입하는 단계, (B) 상기 고분자 미함침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시켜 고분자 함침 전극을 수득하는 단계, (C) 상기 고분자 함침 전극 상부에 고분자 전해질, 상대전극층을 적층하는 단계,를 포함하는 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

【0019】 본 발명의 또 다른 측면은 (A-1) 고분자 미함침 전극 위에 지지체를 위치시키는 단계, (A-2) 상기 고분자 미함침 전극과 상기 지지체가 함침되도록 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체 위로 투입하는 단계, (B') 상기 고분자 미함침 전극에

투입된 고분자 단량체를 중합시켜 전해질이 일체화된 고분자 함침 전극을 수득하는 단계, 및 (C') 상기 전해질이 일체화된 고분자 함침 전극 상부에 상대전극층을 적층하는 단계,를 포함하는 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 효과】

【0020】 본 발명의 여러 구현예를 통해 기존 전극 및 그 제조공정을 그대로 사용하면서도 단량체가 중합된 고분자 전해질이 포함된 후막 전극을 제조할 수 있다.

【0021】 본 발명의 여러 구현예에 따른 후막 전극은 기존 전극의 제조공정에서 물리적 균열 문제를 발생시켰던 전극 건조 단계가 필요 없어 150 μm 이상의 높은 두께를 확보할 수 있으며, 기존 고분자 용액을 함침시켜 제조된 전극과 달리 전극 구성성분을 균일하게 분포시킴으로써 원활한 이온 및 전자 전달이 가능하게 된다(도 2).

【0022】 이를 통해 기존 상용 전극 용량 대비 2배 이상 높은 7.5mAh/cm² 수준의 고용량이 확보된 후막 전극의 제조가 가능하며, 최종적으로 이러한 고분자 전해질 기반 후막 전극을 이용해 파우치 형태의 고에너지 밀도 전지를 구현할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0023】 도 1a 및 도 1b는 종래 액상 전해질이 사용되는 전극(1a)과 본 발명의 일 구현예에 따라 고분자가 함침된 전극(1b)을 보여주는 그림이다.

도 2는 실시예 1과 비교예 1의 후막 전극 내 전해질 함침 과정을 보여준다.

도 3은 실시예 1-1과 비교예 1의 후막 전극 내 함침 후 기공도를 대비해서 보여주는 그래프이다.

도 4는 실시예 1-1과 비교예 1의 후막 전극의 초기 용량을 대비해서 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 2-1의 전고체 전지의 셀 수명 특성을 보여주는 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0024】 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

【0025】 본 명세서 상에서 '포함한다', '갖는다', '이루어진다', '구성된다' 등의 표현은 '~만'이 사용되지 않는 한, 다른 부분이 추가될 수 있다.

【0026】 또한, 본 명세서에서 구성요소를 단수로 표현한 경우에, 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한, 복수의 구성요소인 경우도 포함한다.

【0027】 또한, 본 명세서에 기재된 수치 또는 수치 범위는 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.

【0028】 또한, 본 명세서에서 수치 범위를 나타내는 "X 내지 Y"의 표현은 "X 이상 Y 이하"를 의미한다.

【0029】 또한, 특별히 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통

상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미이다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미인 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

【0030】 본 발명의 일 측면은 (A) 고분자 미함침 전극에 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 투입하는 단계, 및

【0031】 (B) 상기 고분자 미함침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시키는 단계,를 포함하는 고분자 함침 전극의 제조방법에 관한 것이다.

【0032】 본 발명의 다른 측면은 (A-1) 고분자 미함침 전극 위에 지지체를 위치시키는 단계,

【0033】 (A-2) 상기 고분자 미함침 전극과 상기 지지체가 함침되도록 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체 위로 투입하는 단계, 및

【0034】 (B') 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체에 투입된 고분자 단량체를 중합시키는 단계,를 포함하는 고분자 함침 전극의 제조방법에 관한 것이다.

【0035】 본 발명에서 지지체는 그 지지체 내부와 고분자 미함침 전극 내부에 전극 함침용 조성물이 함침되고 중합을 거쳐 고분자 전해질층과 일체화된 고분자 함침 전극을 형성할 수 있으면서, 최종적으로 제조되는 전고체 전지의 작용과 성능에 전기화학적으로 영향을 미치지 않는 소재와 구조라면, 특별히 제한됨이 없이 사

용될 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 지지체로는 아라미드 (Kevlar®) 부직포, 폴리에스테르 (PET) 부직포, 폴리에틸렌 (PE) 부직포, 폴리프로필렌 (PP) 부직포 등이 포함될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

【0036】 일 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 액상 단량체이고, 상기 전극 함침용 조성물의 점도는 50-300cP이다.

【0037】 다른 구현예에 있어서, 상기 전극 함침용 조성물은 용매를 포함하지 않는 조성물이고, 상기 고분자 함침 전극의 제조방법은 용매를 제거하는 건조단계를 별도로 수행하지 않는다.

【0038】 종래 고분자 전해질 전고체 전지의 제조 과정에서는 전극 내로 투입되는 고분자 용액의 용매 건조 과정이 필수적으로 행되어야 했던 반면, 본 발명에서는 전극 함침용 조성물이 용매를 포함하지 않아 용매를 제거하는 건조 과정이 별도로 수행될 필요가 없다는 점에서, 종래 기술에서 용매 건조 과정으로 인해 초래되는 물리적 미세 균열의 문제 및 전극 내부 이온 전도 네트워크에 불균일성의 문제가 전혀 발생되지 않는다는 장점이 있다.

【0039】 본 발명에 있어, 고분자 미함침 전극에 투입된 고분자 단량체의 중합은 광 중합, 열 중합, 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있고, 목적에 따라 적절하게 변경하여 수행할 수 있으며, 특히 열 중합 등에 의해 수행될 수 있다.

【0040】 또한, 전극 함침용 조성물은 개시제를 더 포함할 수 있으며, 중합 방법에 따라 광 개시제 또는 열 개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 개시제는 공지

된 개시제를 제한 없이 사용할 수 있고, 상기 광 개시제의 일 예로는 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 트리아진계 화합물, 벤조인계 화합물, 이미다졸계 화합물, 크산톤계 화합물, 포스핀계 화합물 및 옥심계 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열 개시제의 일 예로는 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO), 디큐밀퍼옥사이드(di cumyl peroxide, DCP), 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 등에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

【0041】 또한, 전극 함침용 조성물은 추가로 개시제, 특히 열중합 개시제를 1종 이상의 고분자 단량체의 중량 대비 1-5 중량%로 추가로 포함할 수 있다.

【0042】 구체적으로, 상기 중합은 열중합일 수 있고, 상기 열중합은 오븐 등의 가열 장치를 이용하여 50 내지 300℃, 또는 50 내지 200℃, 또는 100 내지 200℃, 또는 110 내지 150℃의 범위에서 수행될 수 있다.

【0043】 또한, 본 발명에서 사용 가능한 리튬 염의 예에는 리튬 비스옥살레이토보레이트(Li BOB), 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(Li FOB), 리튬 디플루오로옥살레이트 붕산염(Li DFBP), $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(Li TfO), LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_5\text{PF}$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_6\text{P}$, 리튬 시아노(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Li CTFSI), $(\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}_4))$, 리튬 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(Li BETI), $(\text{LiC}_4\text{NO}_4\text{F}_{10}\text{S}_2)$, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(Li FSI), $(\text{LiNO}_4\text{F}_2\text{S}_2)$, 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드

(Li TFSI), (Li C₂N₀4F₆S₂), 및 이들 2종 이상의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

【0044】 본 발명에서 사용 가능한 리튬 염의 또 다른 예에는 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 및 리튬 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(LiBETI)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있으며, 더욱 구체적으로는 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 및 리튬 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(LiBETI)을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

【0045】 본 발명에서, 리튬 염과 1종 이상의 고분자 단량체의 중량비는 40:60 내지 25:75가 바람직하다.

【0046】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 전극은 양극이고, 상기 고분자 미합침 전극은 양극 활물질, 도전재, 바인더를 포함하는 고형분을 분산매에 분산시킨 분산액을 캐스팅한 후 건조 과정을 거쳐 수득되는 전극이다.

【0047】 본 발명의 고분자 미합침 전극은 종래 액체 전해질을 주입하여 사용되는 기존 전극을 그대로 사용할 수도 있으며, 이것이 본 발명의 특징점 중 하나이다.

【0048】 이때 고휘분과 분산매의 중량비는 35:65 내지 25:75인 것이 바람직하다.

【0049】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고휘분자 단량체가 중합된 고휘분자는 전해질 고휘분자와 실질적으로 상용성(substantially compatible)인 소재이다.

【0050】 본 발명에 있어서, 두 고휘분자가 "실질적으로 상용성(substantially compatible)"을 갖는다는 의미는 두 고휘분자를 연화점(softening temperature) 이상으로 가열하였을 때 서로 균일한 상태로 혼합되고 서로 구분되는 도메인(discrete domains)을 형성하지 않을 정도의 혼화성(miscibility)을 보인다는 의미로서, 두 고휘분자를 섞어 DSC로 열적 거동을 관찰하였을 때 하나의 DSC 용융(melting) 커브를 보이는 경우, 실질적으로 상용성을 보인다고 할 수 있다.

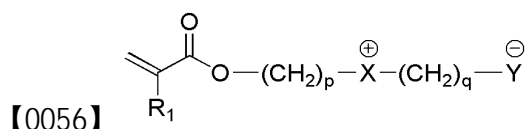
【0051】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고휘분자 단량체가 중합된 고휘분자는 전해질 고휘분자와 동일한 소재이다.

【0052】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고휘분자 단량체는 아크릴레이트계 단량체이다.

【0053】 본 발명의 아크릴레이트계 단량체는 아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 아크릴산, 메틸아크릴산, 메타크릴산, 메틸메타크릴산 및 아크릴로니트릴 중에서 선택될 수 있다.

【0054】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 하기 화학식 1로 표시된다.

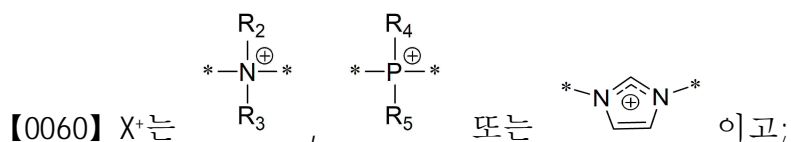
【0055】 [화학식 1]



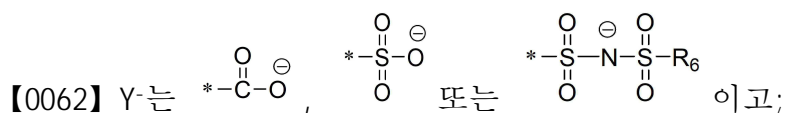
【0057】 R₁은 수소 또는 메틸이고;

【0058】 p는 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 3 내지 15의 정수, 더욱 바람직하게는 5 내지 13의 정수, 가장 바람직하게는 6 또는 11이고;

【0059】 q는 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 1 내지 10의 정수, 더욱 바람직하게는 1 내지 6의 정수, 가장 바람직하게는 2 또는 3이고;



【0061】 R₂ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이거나, 상기 R₂와 R₃, 및 R₄와 R₅는 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;



【0063】 R₆는 플루오로 또는 플루오로(C₁-C₇)알킬이다.

【0064】 본 발명에서, "알킬"은 하나의 수소 제거에 의해서 지방족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로서, 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함할 수 있다. 상기 알킬의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

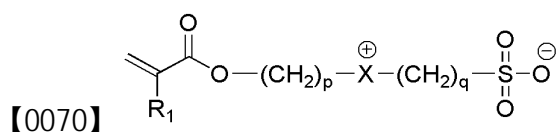
【0065】 본 발명에서, "플루오로 알킬"은 상기 알킬에서 적어도 하나 이상의 수소가 플루오로기(-F)로 치환된 것을 의미한다.

【0066】 상기 화학식 1의 구조를 가지는 쯔비터이온 화합물로부터 제조되는 쯔비터이온 고분자 및 금속 염을 포함함에 따라, 우수한 이온의 해리도와 이동도 및 안정성을 동시에 구현할 수 있다.

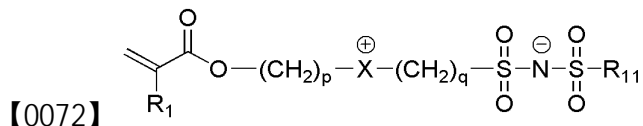
【0067】 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 양이온기 혹은 음이온기만 가지는 경우, 이로부터 제조된 고분자 고체 전해질의 이온전도도 및 리튬 이온 수율이 현저히 저하되는 문제점이 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 p가 6 미만인 단쇄의 알킬렌기를 가지는 경우, 고분자 고체전해질의 기계적 강도 및 안정성이 현저히 저하될 수 있다.

【0068】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시된다.

【0069】 [화학식 2]



【0071】 [화학식 3]



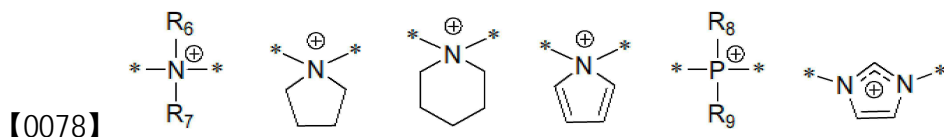
【0073】 상기 화학식 2 및 3에서,

【0074】 R₁₁은 플루오로 또는 플루오로 (C₁-C₇)알킬이고;

【0075】 R₁, X⁺, p 및 q는 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

【0076】 일 예로, 상기 p는 10 내지 20의 정수이고, q는 1 내지 7의 정수일 수 있으며, 상기 범위를 만족할 경우 주후 고분자 고체 전해질의 기계적 물성을 더욱 우수하게 할 수 있다.

【0077】 일 예로, 상기 X⁺는 하기 구조식에서 선택되는 것일 수 있다.

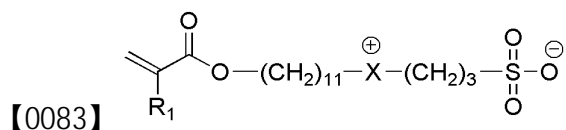


【0079】 (상기 구조식에서, R₆ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이다.)

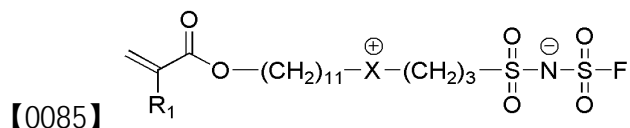
【0080】 일 예로, 상기 R₁₁은 플루오로 또는 퍼플루오로 (C₁-C₇)알킬일 수 있다.

【0081】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 하기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나로 표시된다.

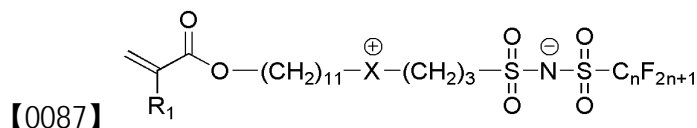
【0082】 [화학식 4]



【0084】 [화학식 5]



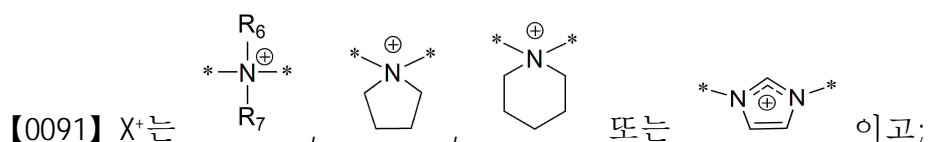
【0086】 [화학식 6]



【0088】 상기 화학식 4 내지 6에서,

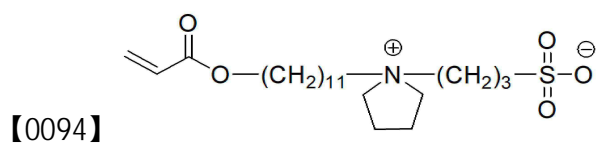
【0089】 R₁은 수소 또는 메틸이고;

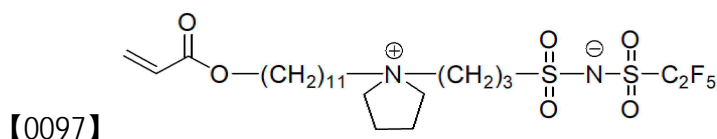
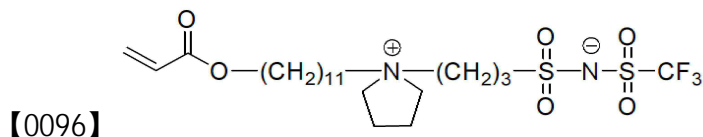
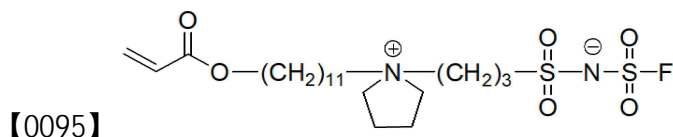
【0090】 n은 1 내지 7의 정수이고;



【0092】 R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이다.

【0093】 상기 쯔비터이온 화합물은, 일 예로, 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.





【0098】 특히, 상기 구조를 갖는 쓰비터이온 단량체를 중합시킨 고분자를 사용하는 경우, 리튬 금속 음극과의 계면 안정성이 우수하며 덴트라이트 성장 현상을 효과적으로 억제하여 종래 고체 전해질의 한계점을 해결할 수 있다.

【0099】 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 다공성 전극, (b) 상기 다공성 전극 내부에 존재하는 고분자, 및 (c) 상기 고분자 내에 분산되어 존재하는 리튬 염을 포함하는 고분자 함침 전극으로서,

【0100】 상기 고분자 함침 전극은 5-10,000nm의 공극 반경 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만이고,

【0101】 상기 고분자 함침 전극 내부에는 상기 고분자를 용해할 수 있는 용매가 전혀 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극에 관한 것이다.

【0102】 본 발명의 또 다른 측면은 (a-1) 다공성 전극, (a-2) 상기 다공성 전극 위에 위치한 다공성 지지체, (b') 상기 다공성 전극 및 상기 다공성 지지체 내부에 존재하는 고분자, 및 (c') 상기 고분자 내에 분산되어 존재하는 리튬 염을

포함하는 고분자 함침 전극으로서,

【0103】 상기 고분자 함침 전극은 5-10,000nm의 공극 반경 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만이고,

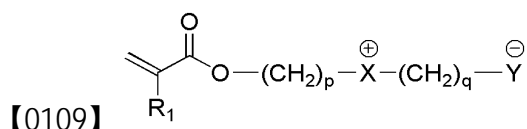
【0104】 상기 고분자 함침 전극 내부에는 상기 고분자를 용해할 수 있는 용매가 전혀 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극에 관한 것이다.

【0105】 본 발명에 따른 고분자 함침 전극은 내부에 실질적으로 공극이 존재하지 않는 수준의 기공도를 보이며, 구체적으로 공극 반경이 1-50,000nm인 구간, 특히 5-10,000nm인 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만, 바람직하게는 0.05mL/g 미만, 더욱 바람직하게는 0.01mL/g 미만이다. 본 발명에 있어서, 공극 반경에 따른 로그 차등 침입율은 수은 압입법(mercury porosimetry) 등 공지된 방법에 의해 측정될 수 있다.

【0106】 이와 같이 본 발명에 따른 고분자 함침 전극은 내부에 공극이 실질적으로 존재하지 않는 정도의 기공도를 보이면서도 내부에 고분자의 용매 성분이 전혀 존재하지 않는데, 이는 본 발명에 따라 용매 없이 액상 단량체를 바로 주입하여 중합시킴으로써 달성할 수 있으며, 전극 내부에 고분자 용액을 투입하여 함침시키는 기존의 방식에 의해서는 이러한 기공도를 달성할 수 없으며, 단량체를 용매에 용해시켜 투입하는 방식에 의해서도 잔량 용매에 의해 본 발명에 따른 고분자 함침 전극은 제조될 수 없다는 점은 자명하다.

【0107】 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체가 중합된 것이다.

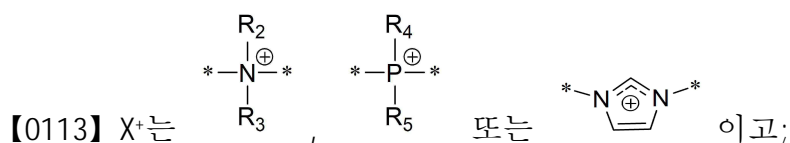
【0108】 [화학식 1]



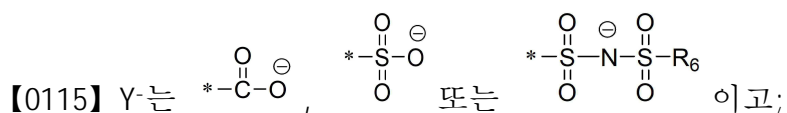
【0110】 R₁은 수소 또는 메틸이고;

【0111】 p는 1 내지 20의 정수이고;

【0112】 q는 1 내지 20의 정수이고;



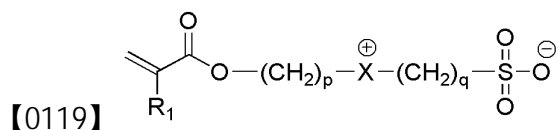
【0114】 R₂ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이거나, 상기 R₂와 R₃, 및 R₄와 R₅는 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;



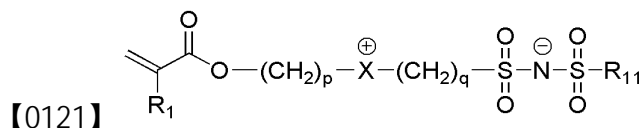
【0116】 R₆는 플루오로 또는 플루오로 (C₁-C₇)알킬이다.

【0117】 다른 구현예에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 1종 이상의 단량체가 중합된 것이다.

【0118】 [화학식 2]



【0120】 [화학식 3]



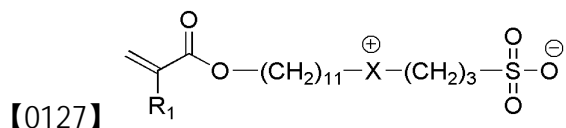
【0122】 상기 화학식 2 및 3에서,

【0123】 R₁₁은 플루오로 또는 플루오로 (C₁-C₇)알킬이고;

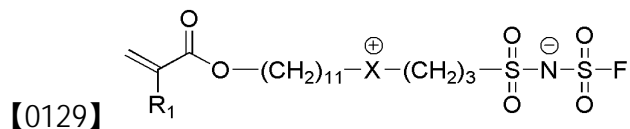
【0124】 R₁, X⁺, p 및 q는 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

【0125】 또 다른 구현예에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 1종 이상의 단량체가 중합된 것이다.

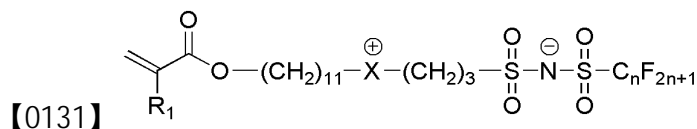
【0126】 [화학식 4]



【0128】 [화학식 5]



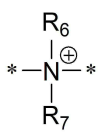
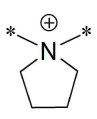
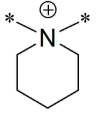
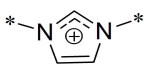
【0130】 [화학식 6]



【0132】 상기 화학식 4 내지 6에서,

【0133】 R_1 은 수소 또는 메틸이고;

【0134】 n 은 1 내지 7의 정수이고;

【0135】 X^+ 는 , ,  또는  이고;

【0136】 R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 또는 (C_1-C_7) 알킬이다.

【0137】 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 고분자 함침 전극을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

【0138】 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치에 관한 것으로서, 상기 장치의 예에는 스마트폰과 같은 통신장치, 자동차와 같은 운송장치, 에너지저장장치 등을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

【0139】 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 고분자 미함침 전극에 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 투입하는 단계,

【0140】 (B) 상기 고분자 미함침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시켜 고분자 함침 전극을 수득하는 단계,

【0141】 (C) 상기 고분자 함침 전극 상부에 고분자 전해질, 상대전극층을 적층하는 단계,를 포함하는 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

【0142】 본 발명의 또 다른 측면은 (A-1) 고분자 미합침 전극 위에 지지체를 위치시키는 단계,

【0143】 (A-2) 상기 고분자 미합침 전극과 상기 지지체가 합침되도록 리튬염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 합침용 조성물을 상기 고분자 미합침 전극 및 상기 지지체 위로 투입하는 단계,

【0144】 (B') 상기 고분자 미합침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시켜 전해질이 일체화된 고분자 합침 전극을 수득하는 단계, 및

【0145】 (C') 상기 전해질이 일체화된 고분자 합침 전극 상부에 상대전극층을 적층하는 단계,를 포함하는 전고체 전지의 제조방법에 관한 것이다.

【0146】 일 구현예 있어서, 상기 전극은 양극이고, 상기 상대전극은 음극이다.

【0147】 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 청구범위에 속하는 것도 당연하다.

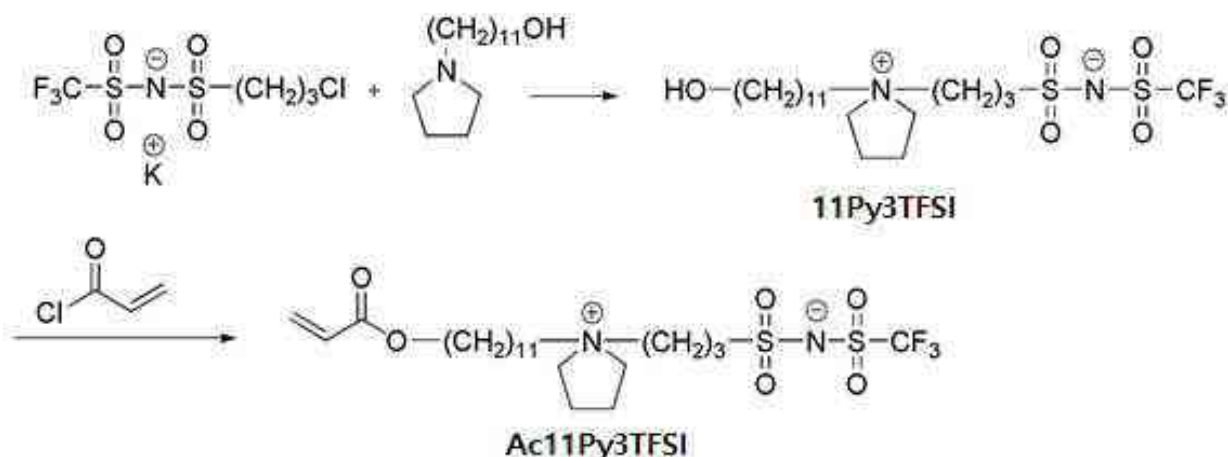
【0148】 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의

여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

【0149】 실시예

【0150】 제조예 1-1: 썬비터이온 단량체(Ac11Py3TFSI)의 제조

【0151】



【0152】 포타슘(3-클로로프로필설폰닐퍼플로로알킬설폰닐)이미드(Potassium (3-chloropropyl sulfonyl perfluoroalkyl sulfonyl)imide) 1.5당량, N-(11-하이드록시운데실)피롤리딘(N-(11-hydroxyundecyl)pyrrolidine) 1.0당량을 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 11Py3TFSI를 수득하였다(91%).

【0153】 ¹H-NMR (500MHz, DMSO-*d*₆, 23℃), δ (ppm): 1.25 (m, 14H), 1.39 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.04 (m, 6H), 3.08 (t, *J*=7, 2H), 3.21 (m, 2H), 3.36 (m, 4H), 3.47 (m, 4H), 4.34 (t, *J*=5, 1H).

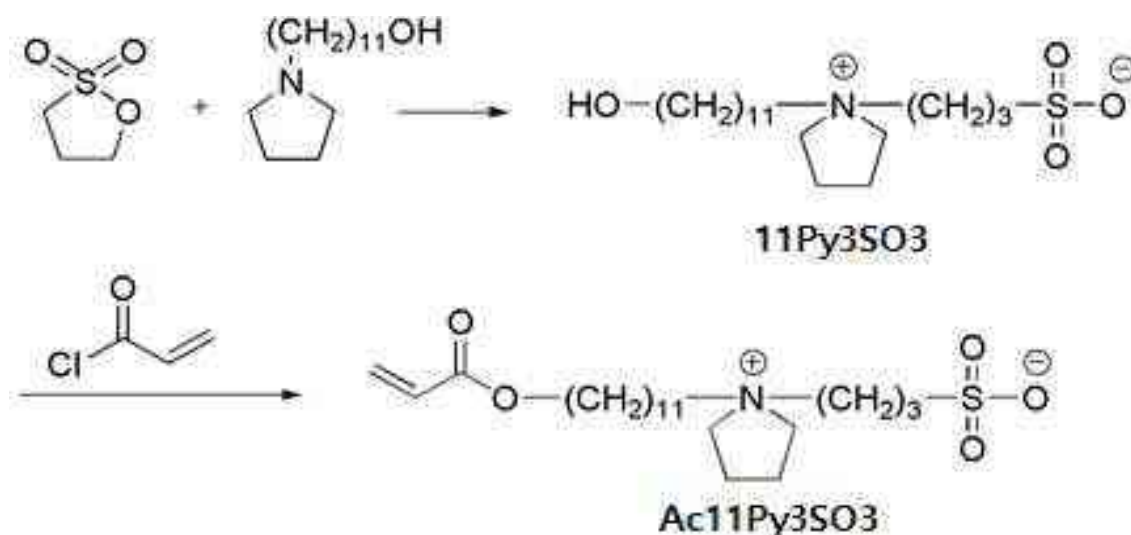
【0154】 이후, 상기 화합물 11Py3TFSI를 1.0당량, 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride) 3.0당량 및 K₂CO₃를 4.0당량이 되도록 아세토나이트릴

(Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(Diethylether)에 3회 이상 침전시켜 쓰비터이온 단량체(N-(3-[1-(11-(acryloyloxy)undecyl)pyrrolidinium]propyl)sulfonyl)trifluoromethanesulfonyl)imide (Ac11Py3TFSI)를 수득하였다(87%).

【0155】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 23°C), δ (ppm): 1.26 (m, 14H), 1.59 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.04 (m, 6H), 3.08 (t, $J=7$, 2H), 3.21 (m, 2H), 3.36 (m, 2H), 3.47 (m, 4H), 4.09 (t, $J=6.5$, 2H), 5.93 (dd, $3J=10$, $2J=1.4$, 1H), 6.16 (dd, $3J=16$, $3J=10$, 1H), 6.31 (dd, $3J=16$, $2J=1.4$, 1H).

【0156】 제조예 1-2: 쓰비터이온 단량체(Ac11Py3SO₃)의 제조

【0157】



【0158】 1,3-프로판설통(1,3-propanesul tone) 2.0당량과 N-(11-하이드록시운 데실)피롤리딘(N-(11-hydroxyundecyl)pyrrolidine) 1.0당량을 아세토나이트릴 (Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르

(diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 11Py3SO₃를 수득하였다(77 %).

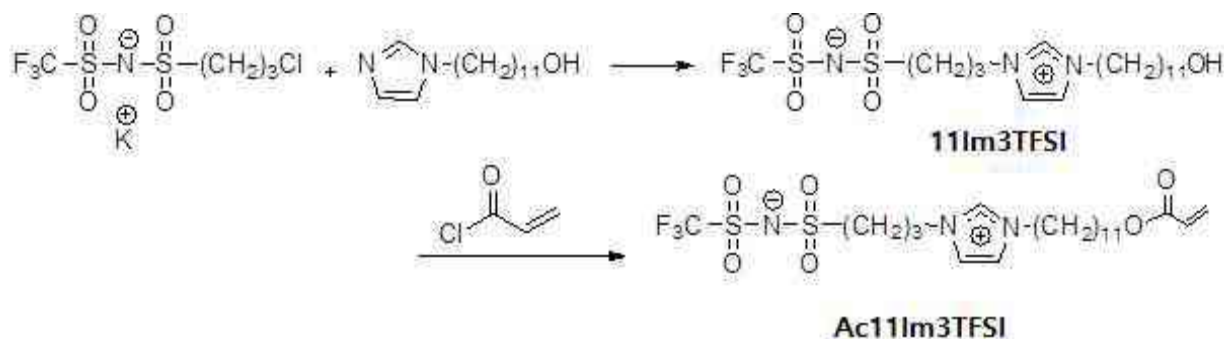
【0159】 ¹H-NMR (500MHz, D₂O, 23°C), δ (ppm): 1.25 (m, 10H), 1.31 (m, 4H), 1.49 (m, 2H), 1.64 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 2.09 (m, 2H), 2.93 (t, J=7, 2H), 3.25 (m, 2H), 3.33 (m, 4H), 3.41 (m, 2H), 3.54 (t, J=6.5, 2H).

【0160】 이후, 상기 화합물 11Py3SO₃를 1.0당량, 아크릴로일 클로라이드 (acryloyl chloride) 3.0당량 및 K₂CO₃를 4.0당량이 되도록 아세토나이트릴 (Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 물/디클로로메탄(dichloromethane)에 3회 이상 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 dry 하였다. 그 후 필터 하여 고체를 제거 후 디클로로메탄을 증발시켜 쓰비터이온 단량체 1-(undecyl-11-acrylate)-1-(propyl-3-sulfonate) pyrrolidinium (Ac11Py3SO₃)를 수득하였다(91%).

【0161】 ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, 23°C), δ (ppm): 1.26 (m, 10H), 1.33 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 2.11 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 2.38 (m, 2H), 2.98 (m, 2H), 3.22 (m, 2H), 3.60 (m, 4H), 3.75 (m, 2H), 4.14 (t, J=7, 2H), 5.82 (dd, 3J=10, 2J=1.4, 1H), 6.11 (dd, 3J=16, 3J=10, 1H), 6.39 (dd, 3J=16, 2J=1.4, 1H).

【0162】 제조예 1-3: 쓰비터이온 단량체(Ac11Im3TFSI)의 제조

【0163】



【0164】 포타슘 (3-클로로프로필설포닐퍼플로로알킬설포닐)이미드 (Potassium (3-chloropropyl sulfonyl perfluoroalkyl sulfonyl) imide) 1.5당량, 1-(11-하이드록시운데실)이미다졸 (1-(11-hydroxyundecyl)imidazole) 1.0당량을 아세토나이트릴 (Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르 (diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 11Im3TFSI를 수득하였다(86 %).

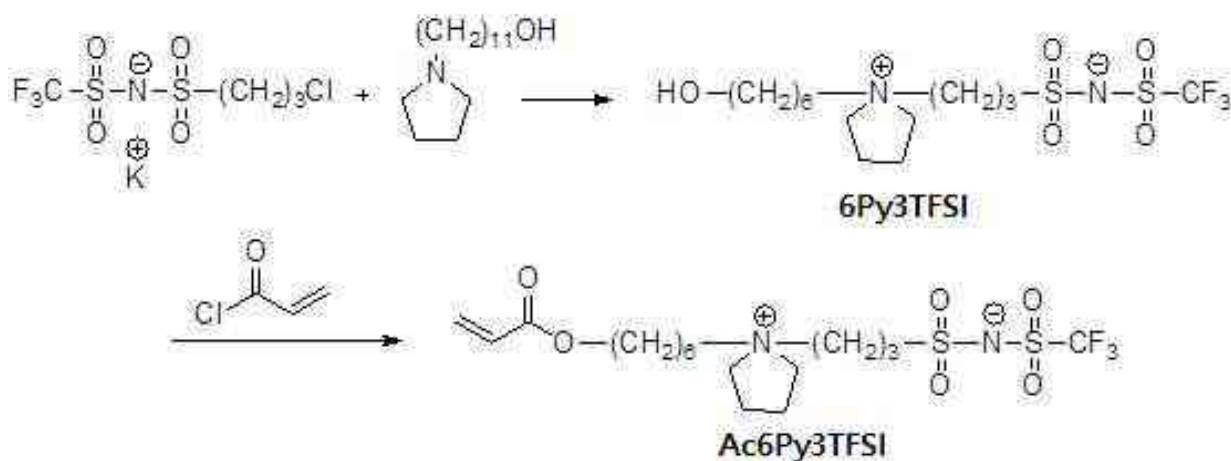
【0165】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , 23°C), δ (ppm): 1.25 (m, 14H), 1.39 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 3.08 (t, $J=7$, 2H), 3.31 (m, 2H), 4.18 (m, 2H), 4.30 (m, 2H), 4.34 (t, $J=5$, 1H) 7.81 (s, 2H), 9.20 (s, 1H).

【0166】 이후, 상기 화합물 11Im3TFSI를 1.0당량, 아크릴로일 클로라이드 (acryloyl chloride) 3.0당량 및 K_2CO_3 를 4.0당량이 되도록 아세토나이트릴 (Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르 (Diethylether)에 3회 이상 침전시켜 쓰비터이온 단량체 N-(3-(11-(acryloyloxy)undecyl)imidazolium)propyl)sulfonyl)trifluoromethanesulfonyl)imide (Ac11Im3TFSI)를 수득하였다(87%).

【0167】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , 23°C), δ (ppm): 1.25 (m, 14H), 1.39 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 3.08 (t, $J=7$, 2H), 4.18-4.20 (m, 4H) 4.30 (m, 2H), 5.93 (dd, $^3J=10$, $^2J=1.4$, 1H), 6.16 (dd, $^3J=16$, $^3J=10$, 1H), 6.31 (dd, $^3J=16$, $^2J=1.4$, 1H), 7.81 (s, 2H), 9.20 (s, 1H).

【0168】 제조예 1-4: 쓰비터이온 단량체(Ac6Py3TFSI)의 제조

【0169】



【0170】 포타슘(3-클로로프로필설포닐퍼플로로알킬설포닐)이미드(Potassium (3-chloropropyl sulfonyl perfluoroalkyl sulfonyl)imide) 1.5당량, N-(11-하이드록시헥실)피롤리딘(N-(11-hydroxyhexyl)pyrrolidine) 1.0당량을 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 6Py3TFSI를 수득하였다(85%).

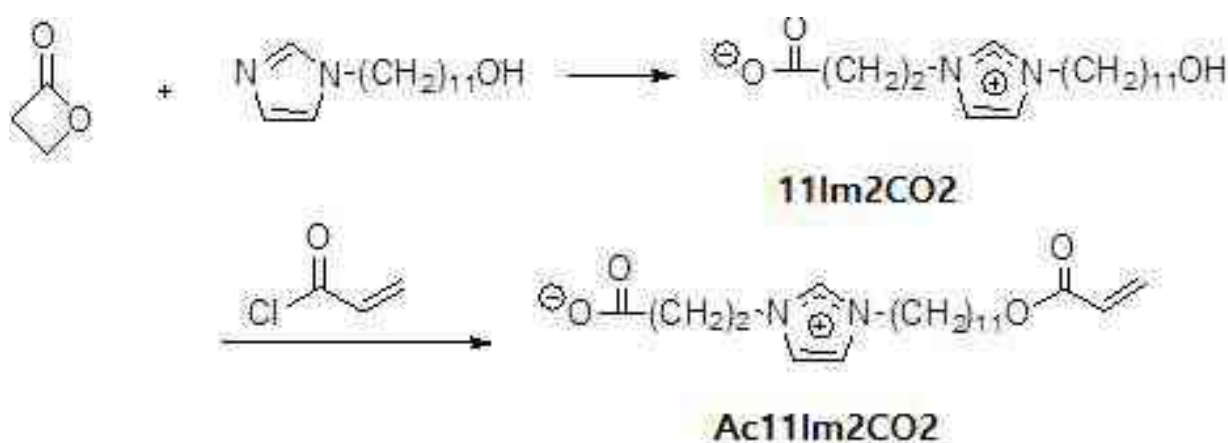
【0171】 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , 23°C), δ (ppm): 1.31 (m, 6H), 1.62 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.04 (m, 6H), 3.08 (t, $J=7$, 2H), 3.21 (m, 2H), 3.36 (m, 2H), 3.47 (m, 4H), 4.34 (t, $J=5$, 1H).

【0172】 이후, 상기 화합물 6Py3TFSI를 1.0당량, 아크릴로일 클로라이드 (acryloyl chloride) 3.0당량 및 K₂CO₃를 4.0당량이 되도록 아세토나이트릴 (Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(Diethylether)에 3회 이상 침전시켜 쓰비터이온 단량체 N-(3-1-(6-(acryloyloxy)hexyl)pyrrolidinium]propyl)sulfonyl)trifluoromethanesulfonyl)imide (Ac6Py3TFSI)를 수득하였다(82%).

【0173】 ¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, 23°C), δ (ppm): 1.31 (m, 6H), 1.62 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.04 (m, 6H), 3.08 (t, J=7, 2H), 3.21 (m, 2H), 3.36 (m, 2H), 3.47 (m, 4H), 4.09 (t, J=6.5, 2H), 5.93 (dd, ³J=10, ²J=1.4, 1H), 6.16 (dd, ³J=16, ³J=10, 1H), 6.31 (dd, ³J=16, ²J=1.4, 1H).

【0174】 제조예 1-5: 쓰비터이온 단량체(Ac11Im2CO₂)의 제조

【0175】



【0176】 β-프로피오락톤(β-Propiolactone) 1.5당량, 1-(11-하이드록시운데실)이미다졸(1-(11-hydroxyundecyl)imidazole) 1.0당량을 아세토나이트릴

(Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르 (diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 11Im2CO₂를 수득하였다(90 %).

【0177】 ¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, 23°C), δ (ppm): 1.25 (m, 14H), 1.39 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.08 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 3.81 (m, 2H), 4.18 (m, 2H), 4.34 (t, $J=5$, 1H) 7.81 (s, 2H), 9.20 (s, 1H).

【0178】 이후, 상기 화합물 11Im2CO₂를 1.0당량, 아크릴로일 클로라이드 (acryloyl chloride) 3.0당량 및 K₂CO₃를 4.0당량이 되도록 아세토나이트릴 (Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(Diethylether)에 3회 이상 침전시켜 쓰비터이온 단량체(1-(undecyl-11-acrylate)-3-(ethyl-2-carboxylate) imidazolium (Ac11Im2CO₂)를 수득하였다 (81%).

【0179】 ¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, 23°C), δ (ppm): 1.25 (m, 14H), 1.39 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.08 (m, 2H), 4.18-4.20 (m, 4H) 4.30 (m, 2H), 5.93 (dd, $^3J=10$, $^2J=1.4$, 1H), 6.16 (dd, $^3J=16$, $^3J=10$, 1H), 6.31 (dd, $^3J=16$, $^2J=1.4$, 1H), 7.81 (s, 2H), 9.20 (s, 1H).

【0180】 제조예 2: 고분자 미합침 양극 제조

【0181】 Li Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811), 카본블랙(CB), 및 PVDF를 중량비 94:3:3 으로 혼합하고 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich)에 12시간 동안 용해하여 양극 슬러리를 제조하였다. 바인더의 농도는 10중량%로 표준화하였다.

【0182】 양극 슬러리를 Al 집전판에 캐스팅하고, 80℃에서 2시간 동안 열풍 오븐에서 1차 건조하고, 120℃에서 압연 과정을 거친 후, 120℃에서 12시간 동안 진공 건조함으로써, 고분자 미함침 양극을 제조하였다.

【0183】 제조예 3: 고분자 전해질의 제조

【0184】 상기 제조예 1-1에서 수득한 쓰비터이온 화합물(Ac11Py3TFSI)과 Li BETI 및 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO)를 에탄올에 혼합하여 고분자 전해질 슬러리 조성물을 제조하였다. 이때, 상기 쓰비터이온 화합물과 Li BETI를 1:1.5 몰비가 되도록 하고, 에탄올은 상기 쓰비터이온 화합물의 10 중량%, BPO는 상기 쓰비터이온 화합물의 1 중량%가 되도록 하였다.

【0185】 상기 고분자 전해질 슬러리 조성물을 기재 상에 닥터 블레이드를 이용하여 코팅한 후, 80℃에서 에탄올을 모두 증발시키고, 110℃ 오븐에서 열중합하여 두께 30 μm의 고분자 전해질을 수득하였다.

【0186】 실시예 1-1: 고분자 함침 후막 전극 제조

【0187】 리튬염(Li BETI) 및 제조예 1-1에서 제조한 쓰비터이온 단량체(Ac11Py3TFSI)를 사용 전에 120℃ 조건의 진공에서 밤새 건조하였다. 건조된 리튬염과 쓰비터이온 단량체의 몰비 1:1 혼합물에 열 개시제인 벤질퍼옥사이드(BPO)를 단량체 중량을 기준으로 1중량%를 별도 용매 처리 없이 투입하였다. 이렇게 제조된 쓰비터이온 고분자 전구 조성물에 대해 30분 동안 초음파 처리(ultrasonication)을 하고 나서 80℃에서 6시간 동안 교반함으로써 충분한 분산 상태가 확보하였다.

【0188】 그리고 나서 제조예 2의 고분자 미합침 양극이 충분히 함침될 수 있도록 쓰비터이온 고분자 전구 조성물을 투입하고, 120℃에서 3시간 동안 열 중합시킴으로써, 고분자 함침 후막 전극을 제조하였다.

【0189】 실시예 1-2: 고분자 전해질과 일체화된 고분자 함침 후막 전극 제조

【0190】 리튬염(Li BETI) 및 제조예 1-1에서 제조한 쓰비터이온 단량체(Ac11Py3TFSI)를 사용 전에 120℃ 조건의 진공에서 밤새 건조하였다. 건조된 리튬염과 쓰비터이온 단량체의 몰비 1:1 혼합물에 열 개시제인 벤질퍼옥사이드(BPO)를 단량체 중량을 기준으로 1중량%를 별도 용매 처리 없이 투입하였다. 이렇게 제조된 쓰비터이온 고분자 전구 조성물에 대해 30분 동안 초음파 처리(ultrasonication)을 하고 나서 80℃에서 6시간 동안 교반함으로써 충분한 분산 상태가 확보하였다.

【0191】 그리고 나서 제조예 2의 고분자 미합침 양극 위에 두께 18 μm 정도의 부직포를 위치시키고 고분자 미합침 양극과 부직포가 충분히 함침될 수 있도록 쓰비터이온 고분자 전구 조성물을 투입하고, 120℃에서 3시간 동안 열 중합시킴으로써, 두께 30 μm 정도의 고분자 전해질이 일체화된 고분자 함침 후막 전극을 제조하였다.

【0192】 비교예 1: 고상 고분자 함침 후막 전극 제조

【0193】 에틸렌옥사이드(EO) 관능기와 Li의 몰비가 1:1.5이 되도록 리튬염(Li BETI)과 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 용해하여 6시간 동안 연속해서 교반하였다.

【0194】 이렇게 제조된 PEO계 고분자 전구 조성물에 대해 30분 동안 초음파 처리(ultrasonication)을 하고 나서, 제조예 2의 고분자 미합침 양극이 충분히 합침될 수 있도록 PEO계 고분자 전구 조성물을 투입하고, 80℃에서 12시간 동안 블라스트 건조 오븐 내에서 DMF 용매를 증발시켜 제거함으로써, 고분자 합침 후막 전극을 제조하였다.

【0195】 실시예 2-1: 고분자 합침 후막 전극을 이용한 전고체 전지 제조

【0196】 실시예 1-1의 고분자 합침 후막 전극에 제조예 3의 고분자 전해질을 적층하고, 여기에 50 μm 두께의 리튬 금속이 8 μm 두께의 구리 호일 집전체에 압연된 음극층을 추가로 적층하여 전고체 리튬금속전지를 제조하였다.

【0197】 실시예 2-2: 고분자 전해질이 일체화된 고분자 합침 후막 전극을 이용한 전고체 전지 제조

【0198】 실시예 1-2의 고분자 전해질이 일체화된 고분자 합침 후막 전극에 50 μm 두께의 리튬 금속이 8 μm 두께의 구리 호일 집전체에 압연된 음극층을 추가로 적층하여 전고체 리튬금속전지를 제조하였다.

【0199】 비교예 2: 전고체 전지 제조

【0200】 양극과 음극 사이에 들어가는 고분자 전해질 역시, 에틸렌옥사이드(EO) 관능기와 Li의 몰비가 1:1.5이 되도록 리튬염(Li BETI)과 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 용해하여 6시간 동안 연속해서 교반하였다.

【0201】 이후 유리판에 부착된 PET 몰드 안에, 교반한 슬러리를 붓고 나서, 80℃에서 12시간 동안 블라스트 건조 오븐 내에서 DMF 용매를 증발시켜 제거함으로써, 고분자 전해질을 제조하였다.

【0202】 시험예 1: 점도 비교

【0203】 실시예 1-1의 썬비터이온 고분자 전구 조성물과 비교예 1의 PEO계 고분자 전구 조성물에 대한 점도 측정 결과, 비교예 1의 PEO계 고분자 전구 조성물(541.1cP)이 실시예 1-1의 썬비터이온 고분자 전구 조성물(123.8cP)에 비해 매우 점도가 높음을 확인하였다.

【0204】 시험예 2: 고분자 함침 양극 내 기공도 분석

【0205】 실시예 1-1의 썬비터이온 고분자 함침 후막 전극과 비교예 1의 PEO계 고분자 함침 후막 전극에 대해 Hg porosimeter를 이용하여 내부 기공도를 분석한 결과, 실시예 1-1의 썬비터이온 고분자 함침 후막 전극은 전극 하부까지 모두 썬비터이온 고분자로 채워져 내부 기공이 거의 존재하지 않는 반면, 비교예 1의 PEO계 고분자 함침 후막 전극은 내부에 상당한 양의 공극이 존재함을 확인할 수 있다(도 3).

【0206】 시험예 3: 초기 용량 분석

【0207】 실시예 1-1의 썬비터이온 고분자 함침 후막 전극과 비교예 1의 PEO계 고분자 함침 후막 전극에 대한 초기 용량을 분석한 결과, 실시예 1-1의 썬비터이온 고분자 함침 후막 전극은 전극 하부까지 균일한 이온 네트워크를 형성하여 이

론 용량에 육박할 정도로 높은 초기 용량(ZPE , $207\text{mAh/g}_{\text{NCM811}}$)을 보이는 반면, 비교예 1의 PEO 계 고분자 함침 후막 전극은 그렇지 못하여 낮은 초기 용량(PEO , $153\text{mAh/g}_{\text{NCM811}}$)을 보이는 것을 확인하였다(도 4). 이는 비교예 1에서 필수적으로 수행되어야 했던 DMF 건조 과정이 물리적 미세 균열을 초래할 뿐 아니라, DMF 건조 과정으로 인해 전극 내부 이온 전도 네트워크에 불균일성이 유발되었기 때문이다.

【0208】 시험예 4: 셀 수명 특성 분석

【0209】 실시예 2-1의 전고체 전지에 대해 셀 수명 특성을 분석하였다. 후막 양극(7.5mAh/cm^2)을 제작하여 전기화학 평가를 진행한 결과, 도 5에 제시한 바와 같이, 상용화된 전극 로딩보다 2배 향상시켰음에도 사용한 NCM811 활물질의 비용량을 거의 모두 발현하였고, 수명 특성 역시 100 사이클에 84%의 용량 유지율을 보였다. 이러한 결과는 파우치 타입 셀을 제작해서도 동일하게 구현되었는바, 본 발명에 따라 실질적인 전고체 전지를 구현할 수 있음을 보여준다.

【청구범위】

【청구항 1】

(A) 고분자 미함침 전극에 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 투입하는 단계, 및

(B) 상기 고분자 미함침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시키는 단계,를 포함하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 2】

(A-1) 고분자 미함침 전극 위에 지지체를 위치시키는 단계,

(A-2) 상기 고분자 미함침 전극과 상기 지지체가 함침되도록 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 함침용 조성물을 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체 위로 투입하는 단계, 및

(B') 상기 고분자 미함침 전극 및 상기 지지체에 투입된 고분자 단량체를 중합시키는 단계,를 포함하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 액상 단량체이고,

상기 전극 함침용 조성물의 점도는 50-300cP인 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 4】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전극 함침용 조성물은 용매를 포함하지 않는 조성물이고,

상기 고분자 함침 전극의 제조방법은 용매를 제거하는 건조단계를 별도로 수행하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 5】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전극은 양극이고,

상기 고분자 미함침 전극은 양극 활물질, 도전재, 바인더를 포함하는 고형분을 분산매에 분산시킨 분산액을 캐스팅한 후 건조 과정을 거쳐 수득되는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체가 중합된 고분자는 전해질 고분자와 실질적으로 상용성(substantially compatible)인 소재인 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체가 중합된 고분자는 전해질 고분자와 동일한 소재인 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 8】

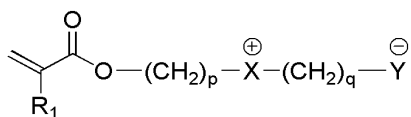
제5항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 아크릴레이트계 단량체인

것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

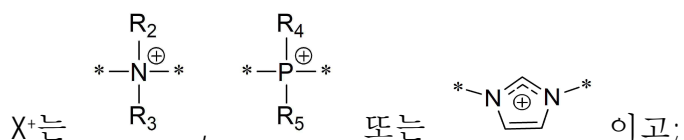
[화학식 1]



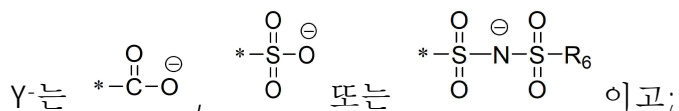
R₁은 수소 또는 메틸이고;

p는 1 내지 20의 정수이고;

q는 1 내지 20의 정수이고;



R₂ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이거나, 상기 R₂ 와 R₃, 및 R₄ 와 R₅는 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;



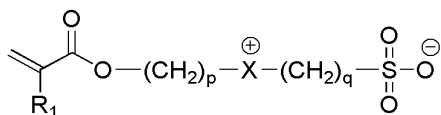
R₆는 플루오로 또는 플루오로 (C₁-C₇)알킬이다.

【청구항 10】

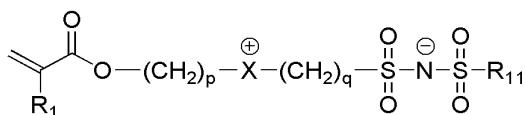
제9항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 하기 화학식 2 또는 화학

식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

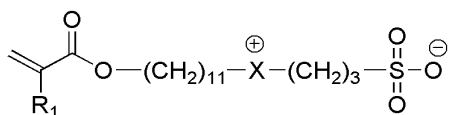
R₁₁은 플루오로 또는 플루오로(C₁-C₇)알킬이고;

R₁, X⁺, p 및 q는 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

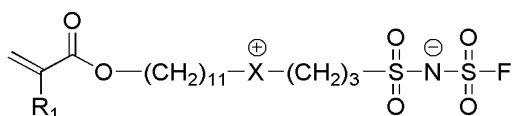
【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 1종 이상의 고분자 단량체는 하기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극의 제조방법.

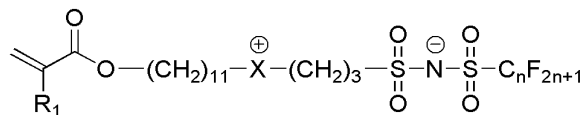
[화학식 4]



[화학식 5]



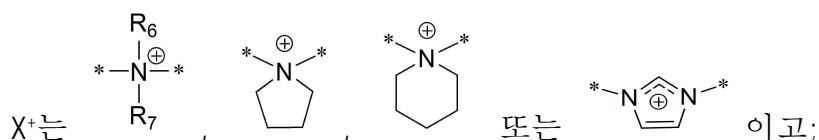
[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서,

R₁은 수소 또는 메틸이고;

n은 1 내지 7의 정수이고;



R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이다.

【청구항 12】

(a) 다공성 전극, (b) 상기 다공성 전극 내부에 존재하는 고분자, 및 (c) 상기 고분자 내에 분산되어 존재하는 리튬 염을 포함하는 고분자 함침 전극으로서,

상기 고분자 함침 전극은 5-10,000nm의 공극 반경 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만이고,

상기 고분자 함침 전극 내부에는 상기 고분자를 용해할 수 있는 용매가 전혀 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극.

【청구항 13】

(a-1) 다공성 전극, (a-2) 상기 다공성 전극 위에 위치한 다공성 지지체, (b') 상기 다공성 전극 및 상기 다공성 지지체 내부에 존재하는 고분자, 및 (c')

상기 고분자 내에 분산되어 존재하는 리튬 염을 포함하는 고분자 함침 전극으로서,

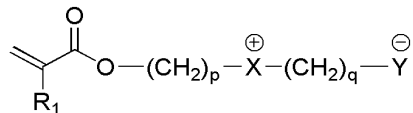
상기 고분자 함침 전극은 5-10,000nm의 공극 반경 구간에서 로그 차등 침입율(log differential intrusion)이 0.01mL/g 미만이고,

상기 고분자 함침 전극 내부에는 상기 고분자를 용해할 수 있는 용매가 전혀 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 고분자 함침 전극.

【청구항 14】

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체가 중합된 것임을 특징으로 하는 고분자 함침 전극.

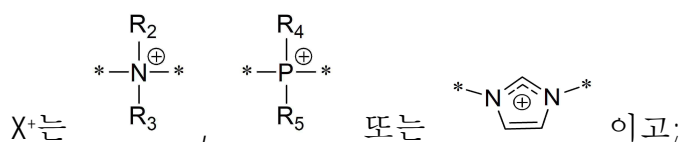
[화학식 1]



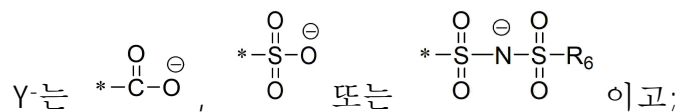
R₁은 수소 또는 메틸이고;

p는 1 내지 20의 정수이고;

q는 1 내지 20의 정수이고;



R₂ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이거나, 상기 R₂ 와 R₃, 및 R₄ 와 R₅는 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

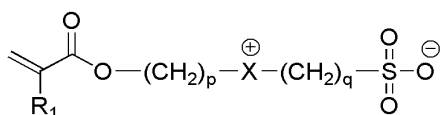


R₆는 플루오로 또는 플루오로(C₁-C₇)알킬이다.

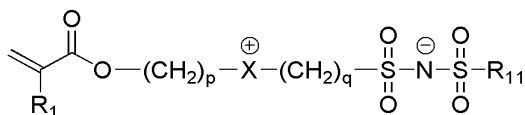
【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 1종 이상의 단량체가 중합된 것임을 특징으로 하는 고분자 합침 전극.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

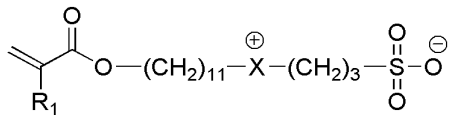
R₁₁은 플루오로 또는 플루오로(C₁-C₇)알킬이고;

R₁, X⁺, p 및 q는 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

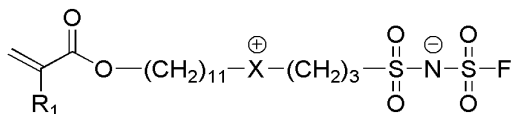
【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 1종 이상의 단량체가 중합된 것임을 특징으로 하는 고분자 합침 전극.

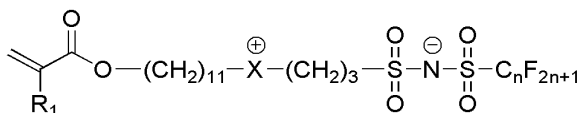
[화학식 4]



[화학식 5]



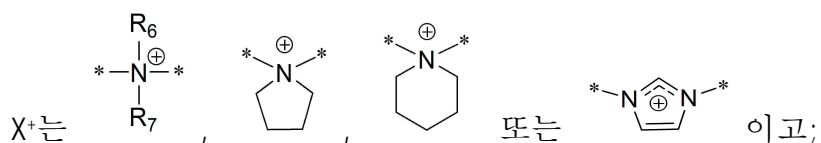
[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서,

R₁은 수소 또는 메틸이고;

n은 1 내지 7의 정수이고;



R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 (C₁-C₇)알킬이다.

【청구항 17】

제12항 또는 제13항에 따른 고분자 함침 전극을 포함하는 전고체 전지.

【청구항 18】

제17에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 통신장치, 운송장치, 에너지저장장치 중에 선택되는 장치.

【청구항 19】

(A) 고분자 미합침 전극에 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 합침용 조성물을 투입하는 단계,

(B) 상기 고분자 미합침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시켜 고분자 합침 전극을 수득하는 단계,

(C) 상기 고분자 합침 전극 상부에 고분자 전해질, 상대전극층을 적층하는 단계,를 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 20】

(A-1) 고분자 미합침 전극 위에 지지체를 위치시키는 단계,

(A-2) 상기 고분자 미합침 전극과 상기 지지체가 합침되도록 리튬 염 및 1종 이상의 고분자 단량체를 포함하는 전극 합침용 조성물을 상기 고분자 미합침 전극 및 상기 지지체 위로 투입하는 단계,

(B') 상기 고분자 미합침 전극에 투입된 고분자 단량체를 중합시켜 전해질이 일체화된 고분자 합침 전극을 수득하는 단계, 및

(C') 상기 전해질이 일체화된 고분자 합침 전극 상부에 상대전극층을 적층하는 단계,를 포함하는 전고체 전지의 제조방법.

【청구항 21】

제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 전극은 양극이고, 상기 상대전극은 음극

인 것을 특징으로 하는 전고체 전지의 제조방법.

【요약서】**【요약】**

본 발명은 중합 고분자 전해질 기반 고체 후막 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 여러 구현예를 통해 기존 전극 및 그 제조공정을 그대로 사용하면서도 단량체가 중합된 고분자 전해질이 포함된 후막 전극을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 여러 구현예에 따른 후막 전극은 기존 전극의 제조공정에서 물리적 균열 문제를 발생시켰던 전극 건조 단계가 필요 없어 150 μm 이상의 높은 두께를 확보할 수 있으며, 기존 고분자 용액을 함침시켜 제조된 전극과 달리 전극 구성성분을 균일하게 분포시킴으로써 원활한 이온 및 전자 전달이 가능하게 된다.

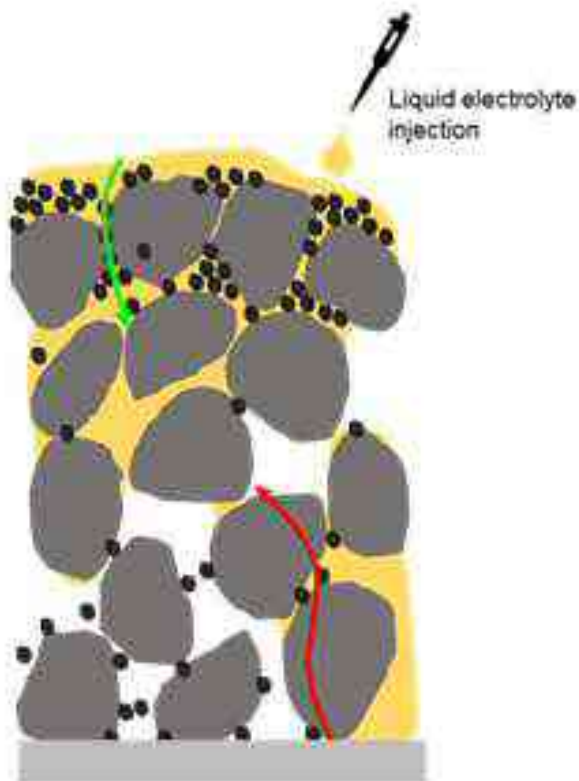
【대표도】

도 2

【도면】

【도 1a】

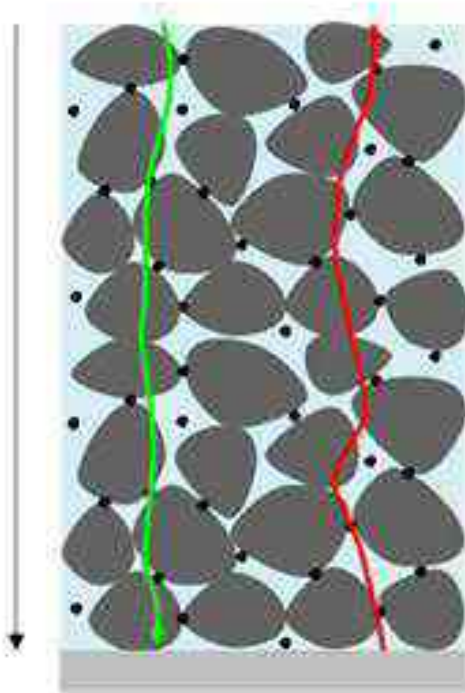
Conventional Electrode



→ 압연 후, 전해질 주입

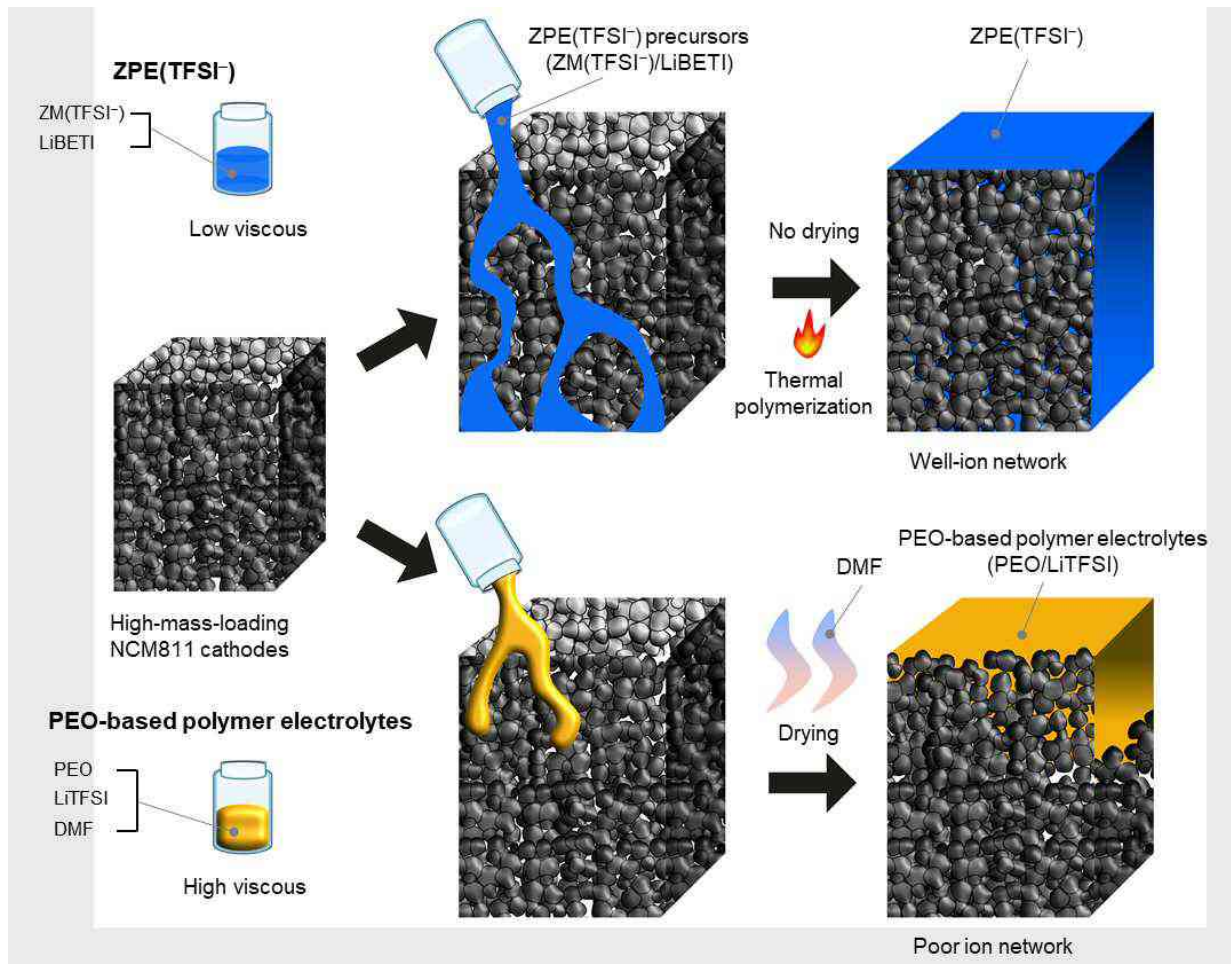
【도 1b】

Monomer in salt-embedded Electrode

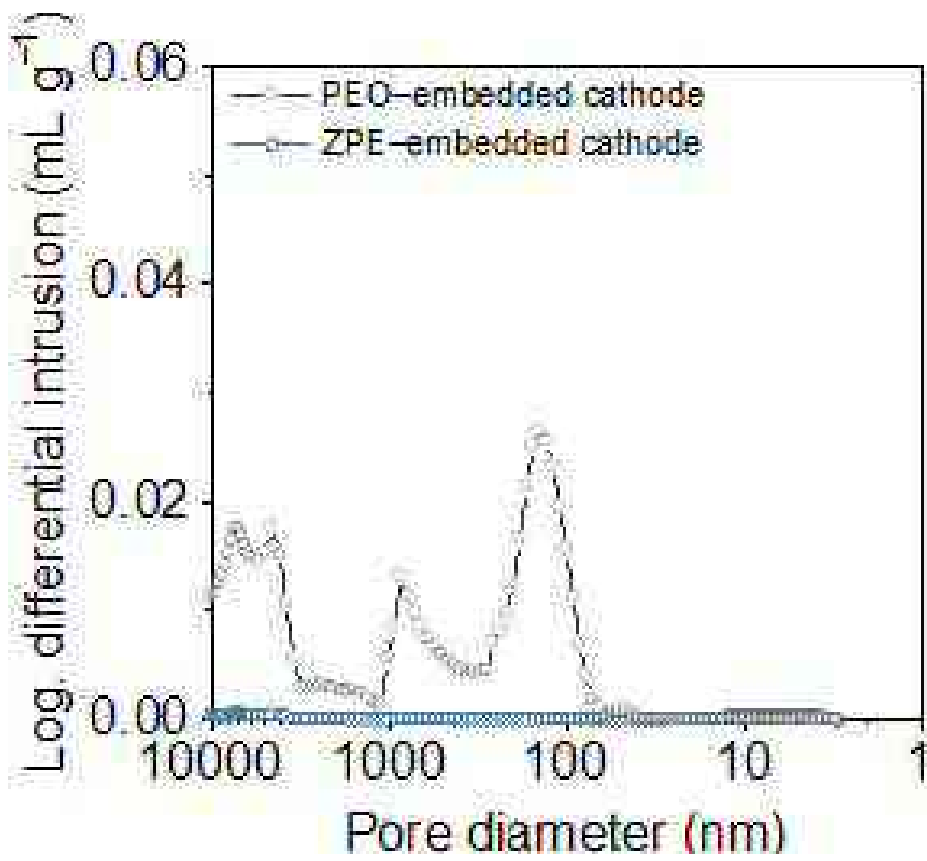


→ 압연 전, 전해질 함침

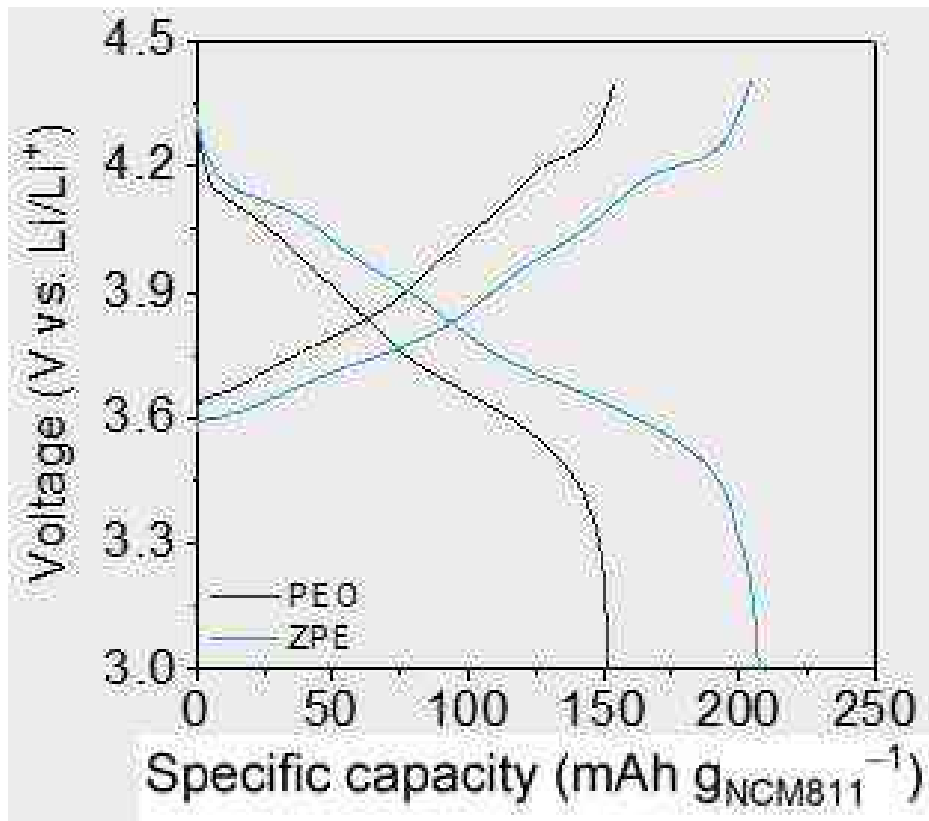
【도 2】



【图 3】



【图 4】



【图 5】

