

출원번호통지서

출원일자 2025.05.23
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(12190)
출원번호 10-2025-0067207 (접수번호 1-1-2025-0579146-36)
(DAS접근코드2730)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 증현(9-2010-100021-9)
발명자성명 이상영 김병수 한동엽 오경석 이지영
발명의명칭 코어-셸 구조의 양이온성 고분자를 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 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

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	12190
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	연세대학교 산학협력단
【특허고객번호】	2-2005-009509-9
【대리인】	
【명칭】	특허법인 충현
【대리인번호】	9-2010-100021-9
【지정된변리사】	김성수, 양진
【포괄위임등록번호】	2010-014981-7
【발명의 국문명칭】	코어-셸 구조의 양이온성 고분자를 포함하는 리튬이차전지 용 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지
【발명의 영문명칭】	Solid electrolyte for a lithium ion battery comprising cationic polymer having core-shell structure and lithium ion battery comprising the same
【발명자】	
【성명】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Young
【국적】	KR
【주민등록번호】	681215-1XXXXXX
【우편번호】	03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
【거주국】 KR
【발명자】
【성명】 김병수
【성명의 영문표기】 KIM, Byung Su
【국적】 KR
【주민등록번호】 750916-1XXXXXX
【우편번호】 03722
【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 자연과학관 442호 (신촌동, 연세대학교)
【거주국】 KR
【발명자】
【성명】 한동엽
【성명의 영문표기】 HAN, Dong Yeob
【국적】 KR
【주민등록번호】 950914-1XXXXXX
【우편번호】 03722
【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, 산학협동연구관 402호 (신촌동, 연세대학교)
【거주국】 KR
【발명자】
【성명】 오경석

【성명의 영문표기】	OH, Kyeong Seok
【국적】	KR
【주민등록번호】	941202-1XXXXXX
【우편번호】	03722
【주소】	서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 406호 (신촌동, 연세대학교)
【거주국】	KR
【발명자】	
【성명】	이지영
【성명의 영문표기】	LEE, Ji Young
【국적】	KR
【주민등록번호】	931231-2XXXXXX
【우편번호】	03722
【주소】	서울특별시 서대문구 연세로 50, 자연과학관 405호 (신촌동, 연세대학교)
【거주국】	KR
【출원언어】	국어
【우선권 주장】	
【출원국명】	KR
【출원번호】	10-2024-0069822
【출원일자】	2024. 05. 29
【증명서류】	미첨부

【심사청구】 청구

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 충현 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	45 면	0 원
【우선권주장료】	1 건	18,000 원
【심사청구료】	17 항	1,033,000 원
【합계】		1,097,000원
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]	
【감면후 수수료】	557,500 원	

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

코어-셸 구조의 양이온성 고분자를 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지{Solid electrolyte for a lithium ion battery comprising cationic polymer having core-shell structure and lithium ion battery comprising the same}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 과잉리튬양극이 포함된 리튬이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 과잉리튬양극이 포함된 리튬이차전지에서 과잉리튬양극의 구조 안정화를 구현하기 위한 양이온성 고분자를 이용한 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 전기자동차(EV), 청소기, 전기 자전거, 각종 로봇 및 대형 전력저장장치(ESS)와 같은 다양한 분야에 리튬이차전지가 사용되고 있다. 리튬 이차전지의 양극 및 음극 소재는 전지의 용량(capacity)을 결정하므로 리튬 이차전지는 양극과 음극의 물질적인 한계로 인해 용량에 한계가 있다. 특히, 전기자동차에 사용되는 이차전지는 1회 충전 후 오래 사용할 수 있어야 하므로, 방전 용량이 매우 중요하다. 리튬 이차전지의 용량의 한계를 해결하기 위해서는 기존의 이차전지 원리를 넘어서는 새로운 개념의 이차전지의 개발이 요구된다.

【0003】일반적으로, 이차전지 양극재료의 방전 비용량(discharge specific capacity)은 200 mAh/g 미만으로 전기 자동차의 주행거리와 안정적 작동을 보장하는 동력원으로 사용되기에 충분하지 않다. 가역적 용량의 제한을 극복하기 위해 고에너지 밀도를 가지는 과잉리튬양극을 도입한 이차전지가 연구되고 있으나, 과잉리튬 이차전지는 초기 충전과 방전 시에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출(irreversible oxygen release) 반응이 일어나 양극 활물질 구조가 붕괴되고 이에 따라 전압 강하가 발생할 수 있고, 고전압 구동으로 인한 전해질 분해로 저항이 증가하고 가스가 발생하는 등 전기화학적 문제점도 있다.

【0004】이와 같은 문제를 해결하기 위하여 과잉리튬 이차전지의 전해질 연구에서는 첨가제 또는 고농도 액체 전해질을 사용하여 안정한 CEI (Cathode Electrolyte Interphase)를 형성함으로써 계면안정화를 도모하고 이를 통한 구조안정화를 이루는 연구들이 주로 진행되어 왔다.

【0005】그러나 비가역적 산소 추출(irreversible oxygen release)에 의한 구조 자체의 불안정화 문제는 여전히 존재하고 있으며, 비가역적 산소 추출 문제를 근본적으로 해결하는 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0006】(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1352904호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2018-0071106호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0007】본 발명의 목적은 과잉리튬양극의 구조 안정화를 구현하기 위한 양이온성 고분자를 이용한 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 제공하는데 있다.

【0008】또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물로 제조된 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질을 제공하는데 있다.

【0009】또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체 전해질을 포함하는 과잉리튬양극 함유 리튬이차전지를 제공하는데 있다.

【0010】또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬이차전지를 포함하는 디바이스를 제공하는데 있다.

【0011】또한, 본 발명의 또 다른 목적은 과잉리튬양극의 구조 안정화를 구현하기 위하여 양이온성 고분자를 이용한 고체 전해질 제조용 전구체 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.

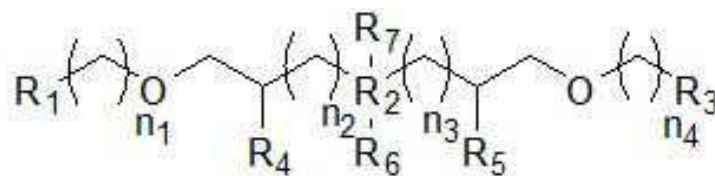
【0012】또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체 전해질의 제조방법을 포함하여 리튬이차전지의 제조방법을 제공하는데 있다.

【과제의 해결 수단】

【0013】 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지의 고체 전해질 제조용 전구체 조성물은 액체 전해질을 포함하는 코어층; 및 양이온성 고분자로서 상기 코어층을 둘러싸는 셸층;을 포함할 수 있다.

【0014】 상기 양이온성 고분자는 하기 [구조식 1]로 표시되는 화합물일 수 있다;

【0015】 [구조식 1]

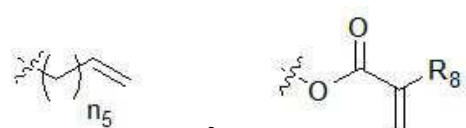


【0016】

【0017】 상기 구조식 1에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 1차 내지 4차의 암모늄(-NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR²⁺, -NR³⁺), 피리디늄(-Py⁺), 이미다졸륨(-Im⁺), 트리아졸륨(-Trz⁺), 티아졸륨(-Thz⁺), 포스포늄(e.g. -PR³⁺), 설포늄(e.g. -SR²⁺) 또는 히드라존늄(-N₂H₅⁺) 계열의 작용기이며, 상기 R⁻는 C1 내지 C4 알킬기 또는 알릴기(allyl)이고,

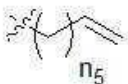
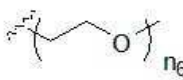
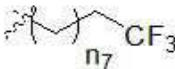
【0018】 상기 R₂는 3차 암모늄 또는 4차 암모늄(-NR₆R₇⁺)이고,

【0019】 상기 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로



또는

이고,

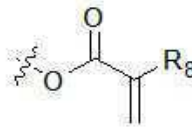
【0020】상기 R₆은 , , 또는  CF₃이며,

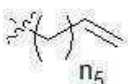
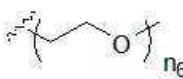
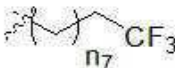
【0021】상기 R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C4 알킬기 또는 알릴기(allyl)이고,

【0022】상기 n₁ 내지 n₇은 반복단위수로서 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

【0023】바람직하게, 상기 [구조식 1]에서 R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 1차 내지 4차의 암모늄(-NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR₂⁺, -NR₃⁺) 계열의 작용기이며, 상기 R⁺는 C1 내지 C4 알킬기이고,

【0024】상기 R₂는 4차 암모늄(-NR₆R₇⁺)이고,

【0025】상기 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 이고,

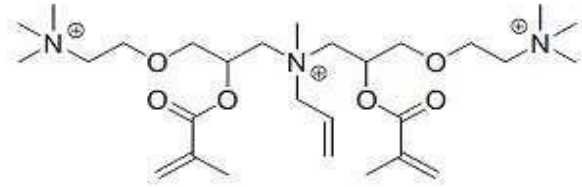
【0026】상기 R₆은 , , 또는  CF₃이며,

【0027】상기 R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 C1 내지 C4 알킬기이고,

【0028】상기 n₁ 내지 n₇은 반복단위수로서 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

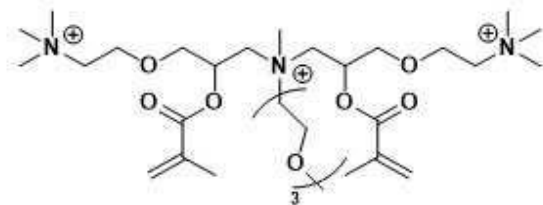
【0029】더욱 바람직하게, 상기 [구조식 1]로 표시되는 화합물은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중에서 선택된 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다;

【0030】 [화학식 1]



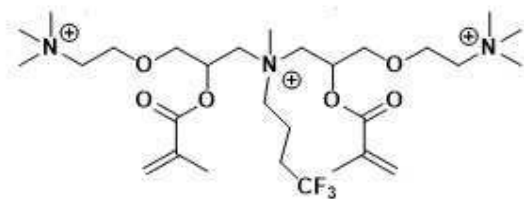
【0031】

【0032】 [화학식 2]



【0033】

【0034】 [화학식 3]



【0035】

【0036】 상기 양이온성 고분자는 양이온의 상대 음이온과 짝을 형성할 수 있으며; 상기 상대 음이온은 $N(SO_2CF_3)_2^-$ (TFSI $^-$), $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(CN)_2^-$, NO_3^- , 테트라페닐보레이트(tetraphenyl borate), BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, $n-C_3F_7BF_3^-$, $n-C_4F_9BF_3^-$, PF_7^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$ 및 $AlCl_4^-$ 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

【0037】 상기 액체 전해질에 포함되는 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로펠린카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸아세테이트(EC), 메틸프로피오네이트(MP), 에틸프로피오네이트(EP) 및 프로필프로피오네이트(PP) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0038】 상기 양이온성 고분자와 액체 전해질은 1 : 2-15의 중량비로 혼합될 수 있다.

【0039】 상기 과잉리튬양극은 하기 [화학식 4]로 표시되는 과잉리튬계 층상 산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides)을 포함할 수 있다;

【0040】 [화학식 4]

【0041】 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+w}$

【0042】 상기 화학식 1에서, x 및 w는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

【0043】 y 및 z는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.9이고,

【0044】 M은 Ni, Al, Mg, Ti, Fe 및 Nb 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함한다.

【0045】 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물은 가교제를 포함하지 않을 수 있다.

【0046】 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질은 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을

자외선 처리하여 경화시킨 것일 수 있다.

【0047】 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 전고체 리튬이차전지는 과잉리튬양극; 음극; 및 상기 과잉리튬양극과 음극 사이에 위치하는 상기 고체 전해질을 포함할 수 있다.

【0048】 상기 과잉리튬양극은 상기 [화학식 4]로 표시되는 과잉리튬계 층상 산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides)을 포함할 수 있다.

【0049】 상기 음극은 리튬 금속, 실리콘-탄소 복합체, 주석 기반 합금, 실리콘, 리튬 티타네이트(LTO), 소프트카본, 하드카본 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

【0050】 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 디바이스는 상기 전고체 리튬이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

【0051】 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질의 제조방법은 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 자외선 경화시켜 고분자 전해질을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

【0052】 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬이차전지의 제조방법은 상기 고체 전해질의 제조방법을 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

【0053】 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질은 고체 전해질 내 양전하(cationic charge) 및 가교 사이트를 띠는 양이온성 고분자로 액체 전해질을 감싸는 셀 구조로 도입함으로써, 고체 전해질과 과잉리튬계 층상산화물(LL0) 활물질 표면의 음전하 간 이온-이온 상호작용을 형성하여 비가역적 산소 추출(irreversible oxygen release)의 구동력(driving force)으로 알려져 있는 산소층간 반발력 에너지를 줄여 과잉리튬 양극재의 구조 안정화를 도모하여 과잉리튬계 층상산화물을 사용시 발생하는 근본적 문제를 해결하고, 결과적으로 산소 발생량이 줄어들어 산소, 전해질, 리튬 간 부반응으로 인한 계면 불안정 문제를 해결할 수 있다.

【0054】 또한, 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질은 가교제를 사용하지 않아도 셀프 가교할 수 있으며, 열적 안정성이 우수하고, 다른 고전압 활물질(i.e NCM811)에도 적용이 가능하다.

【도면의 간단한 설명】

【0055】 도 1은 본 발명의 과잉리튬양극을 포함한 리튬이차전지에서 분자간 상호작용 조절을 통한 과잉리튬계 층상산화물(LL0)인 활물질과 양이온성 고분자 간의 이온-이온 상호작용을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 전구체 조성물의 구조를 나타낸 단면도이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 산소 발생량을 측정한 그래프이며, 도 3b는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전

극의 압력을 측정한 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는 각각 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 XANES 측정에서 얻어지는 XANES 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 EXAFS 측정에서 얻어지는 EXAFS 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 표면을 TEM으로 촬영한 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극을 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimeter, DSC)으로 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극을 포함하는 파우치형 전지를 제조하여 전기화학 성능을 평가하였다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0056】 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

【0057】 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

【0058】 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.

【0059】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 부가가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

【0061】도 1은 본 발명의 과잉리튬양극을 포함한 리튬이차전지에서 분자간 상호작용 조절을 통한 과잉리튬계 층상산화물(LL0)인 활물질과 양이온성 고분자 간의 이온-이온 상호작용을 나타낸 개략도이다.

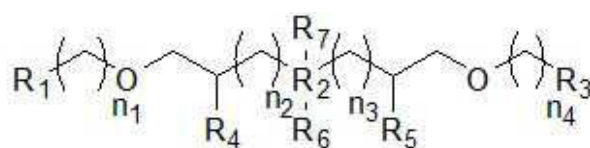
【0062】이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지의 고체 전해질 제조용 전구체 조성물에 대해 설명하도록 한다.

【0063】본 발명의 전구체 조성물은 액체 전해질을 포함하는 코어층; 및 양이온성 고분자로서 상기 코어를 둘러싸는 셸층;을 포함한다(도 2).

【0064】본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 양이온성 고분자는 하기 [구조식 1]로 표시되는 화합물일 수 있으며, 다수의 양이온성 관능기가 치환되므로 고체

전해질과 과잉리튬계 층상산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides) 활물질 표면의 음전하(anionic charge) 간 이온-이온 상호작용을 형성하여 비가역적 산소 추출(irreversible oxygen release)의 구동력(driving force)으로 알려져 있는 산소층간 반발력 에너지를 줄여 과잉리튬 양극재의 구조 안정화를 도모할 수 있다.

【0065】 [구조식 1]

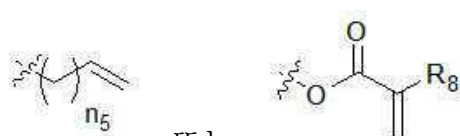


【0066】

【0067】 상기 구조식 1에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 1차 내지 4차의 암모늄(-NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR²⁺, -NR³⁺), 피리디늄(-Py⁺), 이미다졸륨(-Im⁺), 트리아졸륨(-Trz⁺), 티아졸륨(-Thz⁺), 포스포늄(e.g. -PR³⁺), 설포늄(e.g. -SR²⁺) 또는 히드라존늄(-N₂H₅⁺) 계열의 작용기이며, 상기 R⁺는 C1 내지 C4 알킬기 또는 알릴기(allyl)이고,

【0068】 상기 R₂는 3차 암모늄 또는 4차 암모늄(-NR₆R₇⁺)이고,

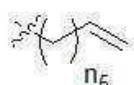
【0069】 상기 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로



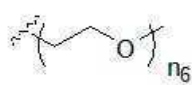
또는

이고,

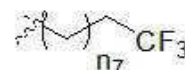
【0070】 상기 R₆은



,



또는



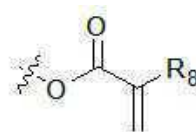
이며,

【0071】상기 R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C4 알킬기 또는 알릴기(allyl)이고,

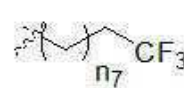
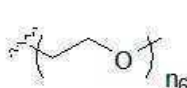
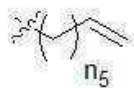
【0072】상기 n_1 내지 n_7 은 반복단위수로서 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

【0073】바람직하게는, 상기 구조식 1에서 R_1 및 R_3 은 각각 독립적으로 1차 내지 4차의 암모늄($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$, $-\text{NHR}^+_2$, $-\text{NR}^+_3$) 계열의 작용기이며, 상기 R^+ 는 C1 내지 C4 알킬기이고,

【0074】상기 R_2 는 4차 암모늄($-\text{NR}_6\text{R}_7^+$)이고,



【0075】상기 R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 이고,



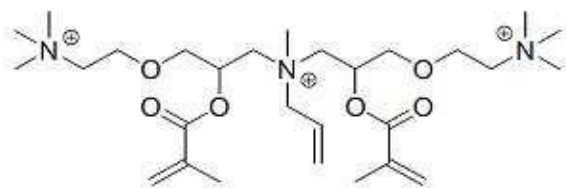
【0076】상기 R_6 은 , 또는 이며,

【0077】상기 R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 C1 내지 C4 알킬기이고,

【0078】상기 n_1 내지 n_7 은 반복단위수로서 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

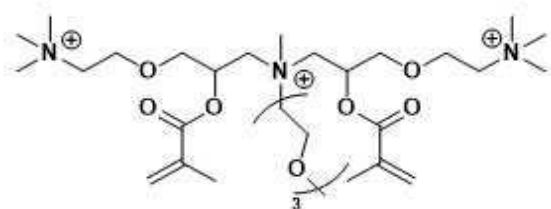
【0079】더욱 바람직하게는, 상기 구조식 1로 표시되는 화합물은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중에서 선택된 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다.

【0080】[화학식 1]



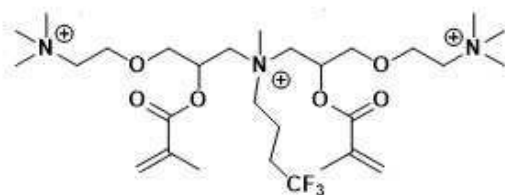
【0081】

【0082】 [화학식 2]



【0083】

【0084】 [화학식 3]



【0085】

【0086】 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]의 화합물은 탄소이중결합이 다수 존재하므로 가교제를 사용하지 않아도 셀프 가교가 가능하다.

【0087】 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양이온성 고분자는 양이온의 상대 음이온과 짝을 형성하는 것일 수 있다.

【0088】 상기 상대 음이온은 상기 양이온성 고분자와 짝을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 $N(SO_2CF_3)_2^-(TFSI^-)$, $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(CN)_2^-$, NO_3^- , 테트라페닐보레이트

(tetraphenyl borate), BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CH_3BF_3^- , $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$, $\text{n-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$, $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$, PF_7^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- 및 AlCl_4^- 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으며; 더욱 바람직하게는 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (TFSI $^-$)일 수 있다.

【0089】 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 액체 전해질은 용매 및 리튬염을 포함한다.

【0090】 상기 용매는 환형 카보네이트계, 선형 카보네이트계, 선형 에스테르계 등의 화합물을 적용할 수 있다.

【0091】 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로펠린카보네이트(PC) 등일 수 있으며; 상기 선형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(MDC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 등일 수 있고; 상기 선형 에스테르계 용매는 에틸아세테이트(EC), 메틸프로피오네이트(MP), 에틸프로피오네이트(EP), 프로필프로피오네이트(PP) 등일 수 있다.

【0092】 바람직하게는 에틸렌카보네이트(EC)/ 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합물 또는 에틸렌카보네이트(EC)/ 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합물로 사용할 수 있다. 이와 같은 조합으로 용매를 적용하는 경우 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

【0093】 또한, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{OCl})_{10}$, $\text{LiB}(\text{Ph})_4$, $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiSO_3CH_3 , LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (LiTFSI),

$\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Li Tf})$, $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})]_2(\text{Li FSI})$ 등을 적용할 수 있다.

【0094】 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양이온성 고분자와 액체 전해질은 1 : 2-15의 중량비, 바람직하게는 1 : 4-10의 중량비, 더욱 바람직하게는 1 : 5-8의 중량비로 혼합할 수 있다. 양이온성 고분자를 기준으로 액체 전해질의 함량이 2 중량비 미만인 경우에는 전극용량 및 에너지 밀도가 낮아질 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 셀프 가교를 수행하기 어려울 수 있다.

【0095】 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 과잉리튬양극은 하기 [화학식 4]로 표시되는 과잉리튬계 층상산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides)을 포함할 수 있다.

【0096】 [화학식 4]

【0097】 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+w}$

【0098】 상기 화학식 1에서, x 및 w 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

【0099】 y 및 z 는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.9이고,

【0100】 M 은 Ni, Al, Mg, Ti, Fe 및 Nb 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함한다.

【0101】 그러나 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않으며 가능한 과잉리튬 양극 형태가 적용될 수 있음은 물론이다.

【0103】 또한, 본 발명은 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 자외선 처리하여 경화시킨 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질을 제공한다.

【0104】 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물은 자외선 처리에 의해 양이온성 고분자가 중합 및 셀프 가교를 동시에 수행하므로, 고분자 첨가제 및 가교 고분자로 동시에 기능하여 고체 전해질의 매트릭스를 형성할 수 있다.

【0106】 또한, 본 발명은 과잉리튬양극; 음극; 및 상기 과잉리튬양극과 음극 사이에 위치하는 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 리튬이차전지를 제공한다.

【0107】 상기 고체 전해질은 과잉리튬양극과의 계면에서 양이온성 고분자의 양전하와 과잉리튬양극의 음전하 간의 이온-이온 상호작용을 형성함으로써 비가역적 산소 추출(irreversible oxygen release)의 구동력인 산소층간 반발력을 감소시킴으로써 과잉리튬양극의 구조를 안정화시킬 수 있다.

【0108】 이와 같이 과잉리튬양극의 구조 안정화로 인해 산소 발생량이 줄어들어 따라 결과적으로 산소, 전해질, 리튬 간 부반응으로 인한 계면 불안정을 방지할 수 있다.

【0109】 상기 과잉리튬양극은 상기 [화학식 4]로 표시되는 과잉리튬계 층상 산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides)을 포함할 수 있다.

【0110】 본 발명에 적용 가능한 음극 소재의 예로는 리튬 금속, 실리콘-탄소 복합체, 주석 기반 합금, 실리콘, 리튬 티타네이트(LTO), 소프트카본, 하드카본, 흑연 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

【0111】 전고체 리튬이차전지에 적용되는 집전체 등은 통상적인 전고체 리튬 이차전지의 기술을 적용할 수 있으므로 구체적인 설명은 생략하도록 한다.

【0113】 또한 본 발명은 전고체 리튬이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스를 제공한다.

【0115】 또한, 본 발명은 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 자외선 경화시켜 고분자 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.

【0117】 또한, 본 발명은 상기 고분자 전해질의 제조방법을 포함하는 전고체 리튬이차전지의 제조방법을 제공한다.

【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 1. 코어-셸 구조의 고체 전해질

【0121】 양이온성 고분자의 제조

【0122】 하기 [반응식 1]에 따라 에폭시 단량체인 BEAG를 합성한 후 이를 이용하여 하기 [반응식 2]에 따라 [화학식 1]로 표시되는 양이온성 고분자를 수득하였다.

【0123】 먼저, [반응식 1]에 따라 아민기(amine group)의 보호기인 t-부틸옥시카보닐기(tert-butyloxycarbonyl group, Boc group)를 포함하는 에폭시 단량체인 BEAG (Boc-protected ethanolamine glycidyl ether) 합성을 진행하였다. 에폭시 단량체의 경우 베타-하이드록실아민 형성 이외에 추가적인 에폭시-아민 간 반응으로 인한 중합 부반응을 방지하고자 아민기에 대한 보호기인 Boc group이 도입된 형태로 합성을 진행한다. 구체적으로, 에탄올아민(ethanolamine)과 디-tert-부틸 카보네이트(di-tert-butyl-dicarbonate)를 트리에틸아민(triethylamine) 하에서 디클로로메탄(dichloromethane) 용매 중에 상온에서 6시간 반응시켜 t-부틸옥시카보닐기 도입을 진행한다. 상기 반응은 증류수와 디클로로메탄을 사용하여 용매추출(extraction) 과정 및 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 용매를 이동상으로 한 컬럼

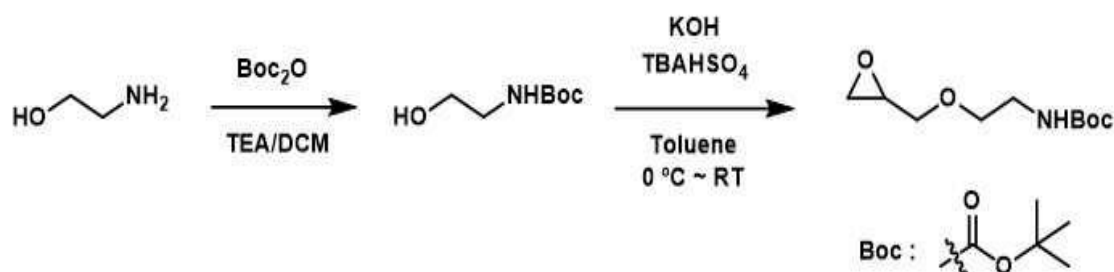
크로마토그래피(column chromatography)를 통해 정제하는 단계를 포함한다. 이후 TBAHSO₄(Tetrabutyl ammoniumhydrogensulfate) 촉매, 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide) 염기 존재 하에 에피클로로히드린(epichlorohydrin)과 반응시켜 BEAG 에폭시 단량체를 수득하였다. 상기 과정은 반응 온도는 0 °C에서 서서히 상온으로 높여 진행하고, 총 8시간 동안 진행하였다. 상기 과정은 증류수와 에틸아세테이트를 사용하여 용매 추출(extraction) 과정 및 헥산과 에틸아세테이트가 2:1의 부피비로 혼합된 혼합용매를 이동상으로 한 컬럼 크로마토그래피를 통해 분리 후 최종적으로 분별 증류(fractional distillation)를 통해 정제하는 단계를 포함한다.

【0124】이어서, [반응식 2]에 따라 베타-하이드록실아민 형태의 중간체 합성은 BEAG 및 알릴아민 간 고온에서의 무용매반응을 통해 진행된다. 해당 반응은 80 °C에서 3시간 동안 수행되고, 이후 가교 작용기인 메타아크릴로일기를 도입하기 위해 트리에틸아민 염기 및 4-디메틸아미노피리딘 촉매 조건 하에 메타아크릴로일 클로라이드와의 에스터화 반응을 상온에서 16시간 동안 진행하였다. 해당 반응은 증류수와 디클로로메탄을 사용해 용매 추출하는 과정 및 헥산과 에틸아세테이트가 3:2의 부피비로 혼합된 혼합용매를 이동상으로 한 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하는 단계를 포함한다. 이어서 산 조건에서 Boc 보호기의 탈리를 진행하여 1차 아민기(primary amine group)를 노출시킨다. 해당 과정은 염산을 주입한 후 16시간 동안 진행하고, 이후 포타슘 카보네이트(potassium carbonate) 수용액을 주입하여 중화시킨 뒤 메틸아이오다이드(methyl iodide)와의 4차화 반응(quaternization)

n)을 상온에서 진행하여 양이온성 작용기를 획득하였다. 해당 반응은 아세톤 (acetone), 아세톤 및 메탄올이 20:1의 부피비로 혼합된 혼합용매, 메탄올 순으로 극성을 서서히 올려 진행하는 컬럼 크로마토그래피를 통한 정제 과정을 포함한다. 이후 메탄올과 디클로로메탄이 1:10의 부피비로 혼합된 혼합용매 중에서 리튬트리플루오로설포닐이미드(lithium trifluorosulfonyl imide, LiTFSI)을 함께 녹여 상온에서 16 시간 동안의 반응을 통해 상대 음이온(counteranion)을 교환하여 [화학식 1]의 화합물을 획득하였다. 과량의 LiTFSI는 증류수와 디클로로메탄을 이용한 용매 추출을 통해 제거하여 최종적으로 [화학식 1]의 화합물을 획득하였다.

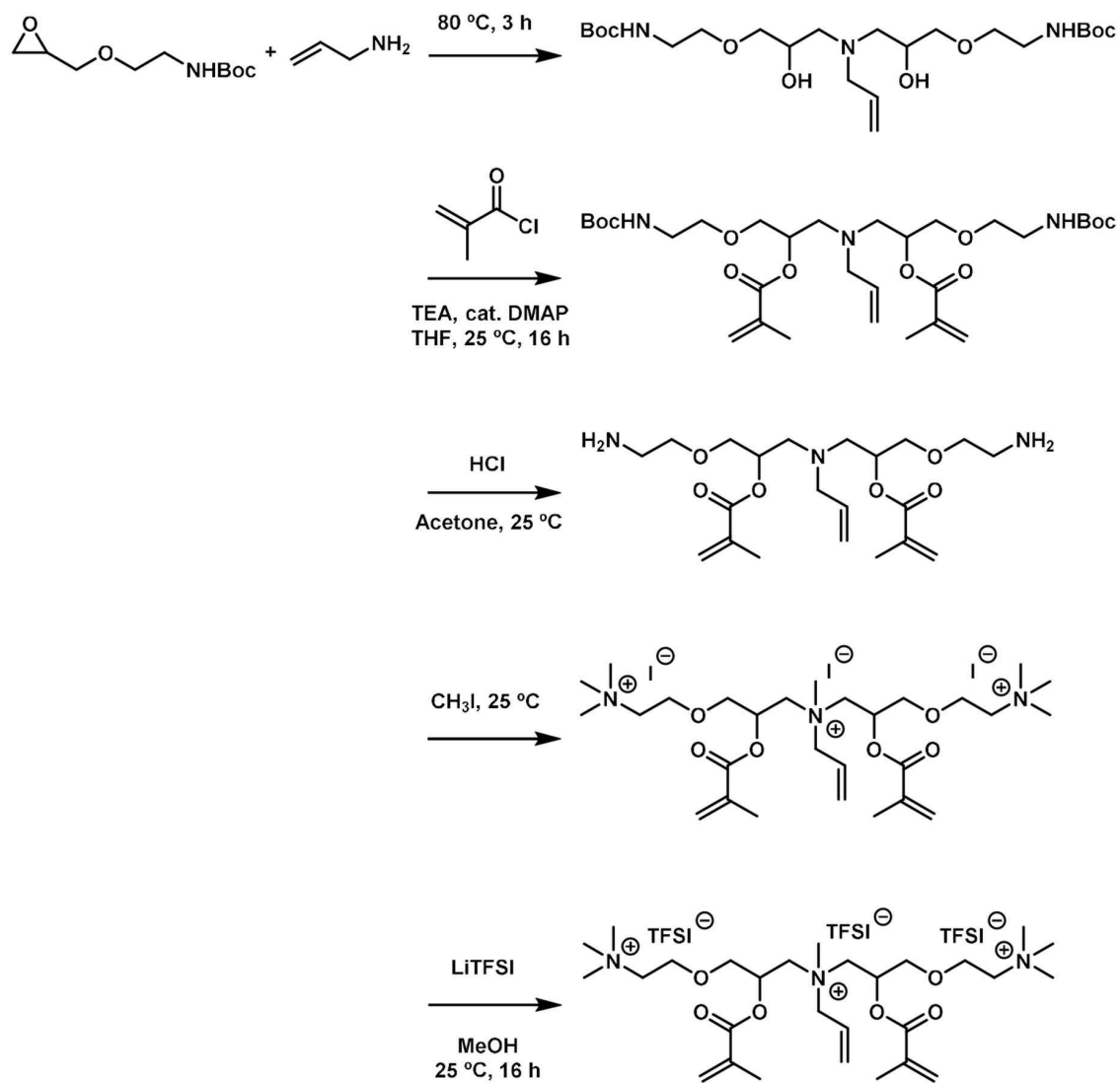
【0125】 [반응식 1]

【0126】



【0127】 [반응식 2]

【0128】



[화학식 1]

【0129】 고체 전해질 제조용 전구체 용액 제조

【0130】 상기 제조된 양이온성 고분자인 [화학식 1]의 화합물과 액체 전해질 (3 M LiPF_6 in EC/DMC/EMC(1/1/1,v/v/v))을 1 : 5.6의 중량비로 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다.

【0131】 고분자 전해질 기반 전극 제조

【0132】 과잉리튬계 층상산화물(LL0)인 $\text{Li}_{2.0}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ /PVdF/Super P =92/4/4 (w/w/w) 비율로 양극을 제조하였다.

【0133】 구체적으로, 고휘분 비율 [(LL0 + PVDF + Super P)/ (LL0 + PVDF + Super P + NMP)]이 70%가 되도록 NMP를 넣고 전극 슬러리를 제조하였다. 이후, Al 집전체에 슬러리를 캐스팅한 후 80 °C에서 2시간 동안 NMP를 건조시켜 양극을 제조하였다.

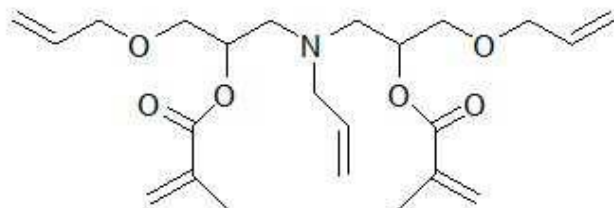
【0134】 이와 같이 제조된 양극 표면에 상기에서 제조된 전구체 용액을 24시간 동안 충분히 함침시켰다. 이에 따라 양극 내 공극에 전해질이 충분히 스며들 수 있다. 이후, 1분 동안 UV 가교를 진행하여 가교 시켰다.

【0135】 상기와 같이 1분 동안 UV 가교를 진행하여 가교 모노머를 중합시킴으로 코어-셸 구조로 형성된 고체 전해질을 제조하였다. 이때, 고체 전해질은 양이온성 고분자가 액체 전해질을 감싼 형태로 수득되므로, 액체전해질을 포함하는 코어층 및 양이온성 고분자를 포함하는 셸층 구조로 형성된다.

【0137】 비교예 1.

【0138】 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 양이온성 고분자로 [화학식 1]의 화합물 대신 하기 [화학식 5]의 화합물을 사용하여 전극을 제조하였다.

【0139】 [화학식 5]

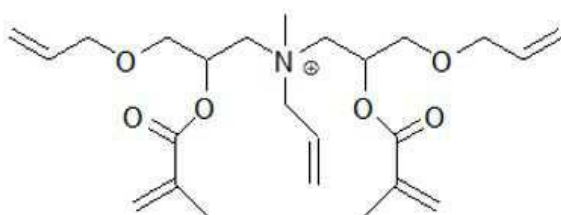


【0140】

【0142】 비교예 2.

【0143】 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 양이온성 고분자로 [화학식 1]의 화합물 대신 하기 [화학식 6]의 화합물을 사용하여 전극을 제조하였다.

【0144】 [화학식 6]



【0145】

【0147】 비교예 3.

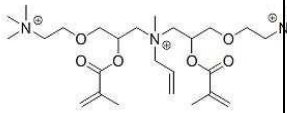
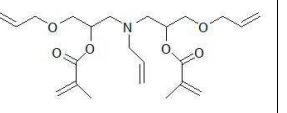
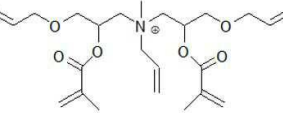
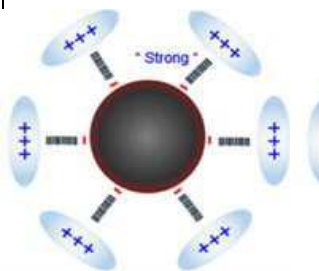


【0148】 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 고체 전해질 제조용 전구체 용액 대신 액체 전해질 (3 M LiPF₆ in EC/DMC/EMC(1/1/1, v/v/v))을 사용하여 전극을 제조하였다.

【0150】 [실험예]

【0151】 실험예 1: 양이온성 고분자 종류에 따른 구조 안정화 평가

【0152】 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 전극에 대하여 양이온성 고분자/리튬과잉전극(LL0) 표면 전하 간 상호작용을 분석하였다.

【0153】 【표 1】

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2
	[화학식 1] 	[화학식 5] 	[화학식 6] 
상호작용 여부	활물질 표면과 상호작용 있음	활물질 표면과 상호작용 없음	활물질 표면과 상호작용 있음
상호작용 세기	강함	없음	약함
상호작용 모식도			

【0154】 위 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극은 양이온 고분자로 [화학식 1]의 화합물을 사용하여 고체 전해질과 과잉리튬계 층상산화물(LL0) 활물질 표면의 음전하 간 이온-이온 상호작용을 강하게 형성하여 산소층간 반발력 에너지를 줄여 과잉리튬 양극재의 구조 안정화를 도모하는 것을 확인하였습니다.

【0155】 반면, 비교예 1 및 2의 전극은 고체 전해질과 과잉리튬계 층상산화물(LL0) 활물질 표면의 음전하 간 이온-이온 상호작용이 약하거나 없으므로 과잉리

틈 양극재의 구조가 안정하지 못하고 크랙이 발생한 것을 확인하였다.

【0157】 실험예 2: 산소 발생량 억제 효과 평가

【0158】 도면에서 Pristine 또는 Pristine LL0는 전지 충방전 진행 전의 LL0 전극 내 활물질을 의미한다.

【0159】 도 3a는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 산소 발생량을 측정한 그래프이며, 도 3b는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 압력을 측정한 그래프이다.

【0160】 상기 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극을 이용하여 파우치형 전지를 제조한 후 내부 가스가 제거된 각 파우치형 전지를 대상으로 45 °C에서 4.8 V, 0.05 C 조건으로 충방전을 수행하였다. 이때, 초기 충방전 시 발생하는 산소 발생량을 측정하여 초기 충방전 동안 발생한 누적 산소 발생량을 산출하였으며, 셀 압력 측정기를 통해 압력 변화를 관찰하였다. density: 2.63 g cm⁻³; C-rate: 0.05 C/0.05 C; Areal capacity : 10 mAh cm⁻²

【0161】 도 3a 및 도 3b에 도시된 바와 같이, 충전이 진행되면서 파우치 전지 내의 압력은 산소가스의 발생이 진행되면서 증가하는 것을 확인하였으며, 실시예 1이 비교예 3에 비하여 더 낮은 양으로 산소가 발생하는 것을 확인하였다.

【0162】 실시예 1에서 발생하는 산소의 양이 적은 이유는 양이온성 고분자의 양이온성 기능기가 산소 발생을 억제하는 역할을 하기 때문이며, 산소 발생량이 가

장 많은 anionic redox 구간(4.4-4.8 V)에서도 산소 발생량이 비교예 3에 비하여 줄어들어 압력 변화가 낮은 것을 확인하였다.

【0164】 실험예 3: 구조 안정성 평가

【0165】 도 4a 및 도 4b는 각각 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 XANES 측정에서 얻어지는 XANES 스펙트럼이다.

【0166】 또한, 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 EXAFS 측정에서 얻어지는 EXAFS 스펙트럼이다.

【0167】 XANES와 EXAFS는 모두 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)의 일부이며, 같은 실험에서 얻어지는 데이터의 다른 구간을 의미한다. XAS 스펙트럼 중에서 XANEs는 Edge 근처 (~ -20 eV $\sim +50$ eV)이고, EXAFs는 Edge 이후 ($\sim +50$ eV $\sim +1000$ eV 이상)이다. 상기 XANEs는 전이금속 산화 상태를 분석하기 위해 측정하며, 상기 EXAFs는 주변 원자간 거리, 결합길이 등을 확인하기 위해 측정한다.

【0168】 측정장소: 포항가속기 센터(Pohang Light Source), X-ray energy: ~ 0.15 eV, Beam size: 1 mm in diameter

【0169】 측정 범위: Ni (8330-8360 eV), Co (7710-7730 eV), Mn (6530-6560 eV)

【0170】 측정 모드: total electron yield (TEY)

【0172】 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, Soft X-ray(XANES) 측정을 통해 사이클 과정 동안의 산소 간 결합 에너지(bonding strength) 변화를 확인한 결과, 실시예 1의 전극은 532 eV에서 pre-edge peak를 보였으며, 이는 O 1s에서 TM 3d-O 2p로의 전이(t_{2g})를 의미한다. 즉 1stcycle에서 부터 TM - O bonding strength가 매우 강하게 유지되고 있으므로 산소 발생이 억제되어 구조가 안정한 것을 확인하였다.

【0173】 반면, 비교예 3의 전극은 1st cycle 후 TM - O bonding strength가 급격히 감소하므로 산소가 방출되어 구조 불안정화가 증가되는 것을 확인하였다.

【0175】 또한 도 5에 도시된 바와 같이, Hard X-ray(EXAFS) 측정을 통해 사이클 후 전이금속/Li 간 결합 에너지(bonding strength) 변화를 확인한 결과, 사이클이 진행될수록 실시예 1의 전극은 Mn - TM/Li bonding strength가 Pristine과 거의 유사한 것을 확인하였으며, 이는 산소 발생이 억제되어 구조가 안정한 것을 의미한다.

【0176】 반면, 비교예 3의 전극은 (R, Mn-O) / (R, Mn-TM) 비율이 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 산소가 방출되어 구조 불안정화가 증가되는 것을 의미한다.

【0177】 이에, 비교예 3에 비하여 실시예 1의 전극이 우수한 활물질 구조 안정성을 보이는 것으로 확인되었다.

【0179】 실험예 4: 구조 안정성 평가

【0180】 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극의 표면을 TEM으로 촬영한 사진이다.

【0181】 도 6에 도시된 바와 같이, 비교예 3의 전극에서는 깊은 두께의 Spinel phase가 형성되는 것을 확인하였으며, 이는 비가역적 산소 발생으로 인해 TM migration이 심해지면서 표면 구조 상에 변화가 발생한 것을 의미한다.

【0182】 반면, 실시예 1의 전극에서는 Spinel phase가 거의 관찰되지 않은 것을 확인하였으며, 이는 비가역적 산소 발생의 감소로 인해 표면 구조 상에 변화가 억제된 것을 의미한다.

【0184】 실험예 5: 열적 안정성 평가

【0185】 도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극을 시차주사 열량법(Differential Scanning Calorimeter, DSC)으로 측정한 그래프이다.

【0186】 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극을 시차주사 열량측정기에 로딩하고 10 °C/min의 승온 속도로 280 °C까지 가열하면서 전극의 열적 특성을 확인하였다.

【0187】 도 7에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극은 284.7 °C에서 발열반응이 진행되었고, 비교예 1의 전극은 175.8 °C에서 발열반

응이 진행되는 것을 확인하였다.

【0188】 즉, 실시예 1의 전극이 비교예 1의 전극에 비하여 높은 온도에서 발열반응이 진행되므로 실시예 1의 전극이 비교예 1에 비하여 우수한 열적 안정성을 갖는다는 것을 확인하였다.

【0190】 실험예 6: 고체 전해질이 적용된 리튬전극의 기계적, 전기화학 성능 평가

【0191】 실시예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 전극에 로딩되는 전해질의 양 및 전극 용량을 측정하였다.

【0192】 [수학식 1]

【0193】 로딩양(mg/cm^2) = 전극 무게/전극 면적

【0194】 [수학식 2]

【0195】 전극 용량(mAh/cm^2) = 전극 초기용량 (mAh/g) * 전극 로딩양 (mg/cm^2)

【0196】 【표 2】

구분	실시예 1	비교예 1
전극 로딩량(mg/cm^2) (기계적 특성)	~ 40	~ 10
전극 용량(mAh/cm^2) (전기화학적 특성)	~ 10	~ 2.5

【0197】 위 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극은 비교예 1에 비하여 전극 로딩량이 많으며, 전극 용량이 현저히 높은 것을 확인하였다.

【0199】 실험예 7: 고체 전해질이 적용된 파우치형 전지의 전기화학 성능 평가

【0200】 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극을 포함하는 파우치형 전지를 제조하여 전기화학 성능을 평가하였다.

【0201】 도 8에 도시된 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 전극을 포함하는 파우치형 전지는 487 wh/kg의 우수한 에너지밀도를 나타내는 것을 확인하였다.

【0202】 또한, 실시예 1에 따라 제조된 전극을 포함하는 파우치형 전지는 쿨롱 효율이 98% 이상을 나타내며, 이는 70번째 주기가 끝날 때 까지 안정적으로 용량이 유지되는 것을 확인하였다.

【0203】 더욱이, 사이클링된 Li 금속 양극을 교체시에도 100번째 주기까지 안정적으로 용량이 유지되는 것을 확인하였는데, 이는 양극 구조에 문제가 없다는 것을 의미한다.

【0205】 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 권리범
위 내에 포함된다고 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

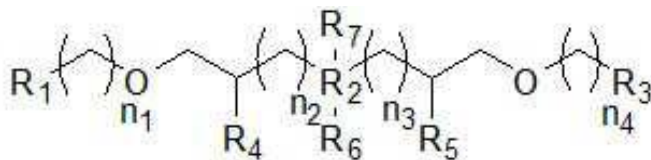
액체 전해질을 포함하는 코어층; 및

양이온성 고분자로서 상기 코어층을 둘러싸는 셸층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지의 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

【청구항 2】

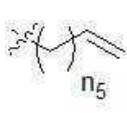
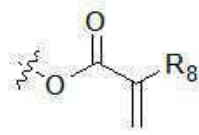
제1항에 있어서, 상기 양이온성 고분자는 하기 [구조식 1]로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물;

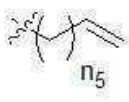
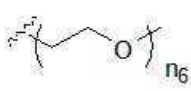
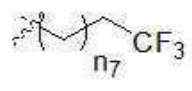
[구조식 1]



상기 구조식 1에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 1차 내지 4차의 암모늄(-NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR²⁺, -NR³⁺), 피리디늄(-Py⁺), 이미다졸륨(-Im⁺), 트리아졸륨(-Trz⁺), 티아졸륨(-Thz⁺), 포스포늄(e.g. -PR³⁺), 설포늄(e.g. -SR²⁺) 또는 히드라존늄(-N₂H₅⁺) 계열의 작용기이며, 상기 R⁺는 C1 내지 C4 알킬기 또는 알릴기(allyl)이고,

상기 R₂는 3차 암모늄 또는 4차 암모늄(-NR₆R₇⁺)이고,

상기 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로  또는  이고,

상기 R₆은 ,  또는  이며,

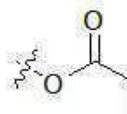

상기 R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C4 알킬기 또는 알릴기 (allyl)이고,

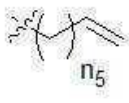
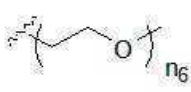
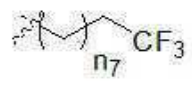
상기 n₁ 내지 n₇은 반복단위수로서 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 [구조식 1]에서 R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 1차 내지 4차의 암모늄(-NH₃⁺, -NH₂R⁺, -NHR²⁺, -NR³⁺) 계열의 작용기이며, 상기 R⁻는 C1 내지 C4 알킬기이고,

상기 R₂는 4차 암모늄(-NR₆R₇⁺)이고,

상기 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로  또는  이고,

상기 R₆은 ,  또는  이며,

상기 R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 C1 내지 C4 알킬기이고,

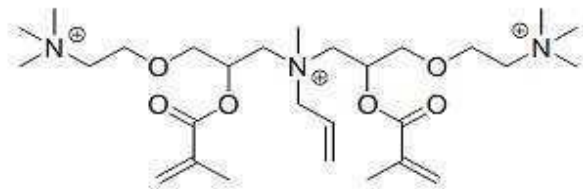
상기 n₁ 내지 n₇은 반복단위수로서 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수인 것을

특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

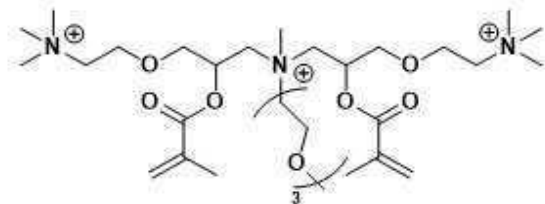
【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 [구조식 1]로 표시되는 화합물은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중에서 선택된 어느 하나로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물;

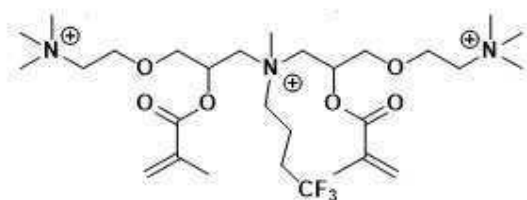
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 양이온성 고분자는 양이온의 상대 음이온과 짝을 형성하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 상대 음이온은 $N(SO_2CF_3)_2^-$ (TFSI $^-$), $N(CO_2CF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(CN)_2^-$, NO_3^- , 테트라페닐보레이트(tetraphenyl borate), BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, $n-C_3F_7BF_3^-$, $n-C_4F_9BF_3^-$, PF_7^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$ 및 $AlCl_4^-$ 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 액체 전해질에 포함되는 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로펠린카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸아세테이트(EC), 메틸프로피오네이트(MP), 에틸프로피오네이트(EP) 및 프로필프로피오네이트(PP) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 양이온성 고분자와 액체 전해질은 1 : 2-15의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 과잉리튬양극은 하기 [화학식 4]로 표시되는 과잉리튬계 층상산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides)을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물;

[화학식 4]



상기 화학식 1에서, x 및 w는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

y 및 z는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.9이고,

M은 Ni, Al, Mg, Ti, Fe 및 Nb 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함한다.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물은 가교제를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물.

【청구항 11】

제1항 내지 제10항 중에서 선택된 어느 한 항의 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 자외선 처리하여 경화시킨 것을 특징으로 하는 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질.

【청구항 12】

과잉리튬양극;

음극; 및

상기 과잉리튬양극 및 음극 사이에 위치하는 제11항의 고체 전해질;을 포함하는 전고체 리튬이차전지.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 과잉리튬양극은 하기 [화학식 4]로 표시되는 과잉리튬계 층상산화물(LL0, Layered Li-rich Manganese Oxides)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지;

[화학식 4]



상기 화학식 1에서, x 및 w는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

y 및 z는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.9이고,

M은 Ni, Al, Mg, Ti, Fe 및 Nb 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함한다.

【청구항 14】

제12항에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속, 실리콘-탄소 복합체, 주석 기반 합금, 실리콘, 리튬 티타네이트(LTO), 소프트카본, 하드카본 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지.

【청구항 15】

제12항의 전고체 리튬이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스.

【청구항 16】

제1항 내지 제10항의 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 준비하는 단계;
및

상기 고체 전해질 제조용 전구체 조성물을 자외선 경화시켜 고분자 전해질을
제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차
전지용 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 17】

제16항의 고체 전해질의 제조방법을 포함하는 전고체 리튬이차전지의 제조방
법.

【요약서】

【요약】

본 발명은 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지의 고체 전해질 제조를 위한 전구체 조성물로서 액체 전해질을 포함하는 코어층 및 양이온성 고분자로서 상기 코어층을 둘러싸는 셸층을 포함하는 고체 전해질 제조용 전구체 조성물, 이를 가교처리한 고체 전해질 및 이를 포함하는 과잉리튬양극을 포함한 이차전지에 관한 것이다.

본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질은 고체 전해질 내 양전하(cationic charge) 및 가교 사이트를 떠는 양이온성 고분자를 셸 구조로 도입함으로써 고체 전해질과 과잉리튬계 층상산화물(LLO, Layered Li-rich Manganese Oxides) 활물질 표면의 음전하(anionic charge) 간 이온-이온 상호작용을 형성하여 비가역적 산소 추출(irreversible oxygen release)의 구동력(driving force)으로 알려져 있는 산소층간 반발력 에너지를 줄여 과잉리튬 양극재의 구조 안정화를 도모하여 과잉리튬계 층상산화물을 사용시 발생하는 근본적 문제를 해결하고, 결과적으로 산소 발생량이 줄어들어 산소, 전해질, 리튬 간 부반응으로 인한 계면 불안정 문제를 해결할 수 있다.

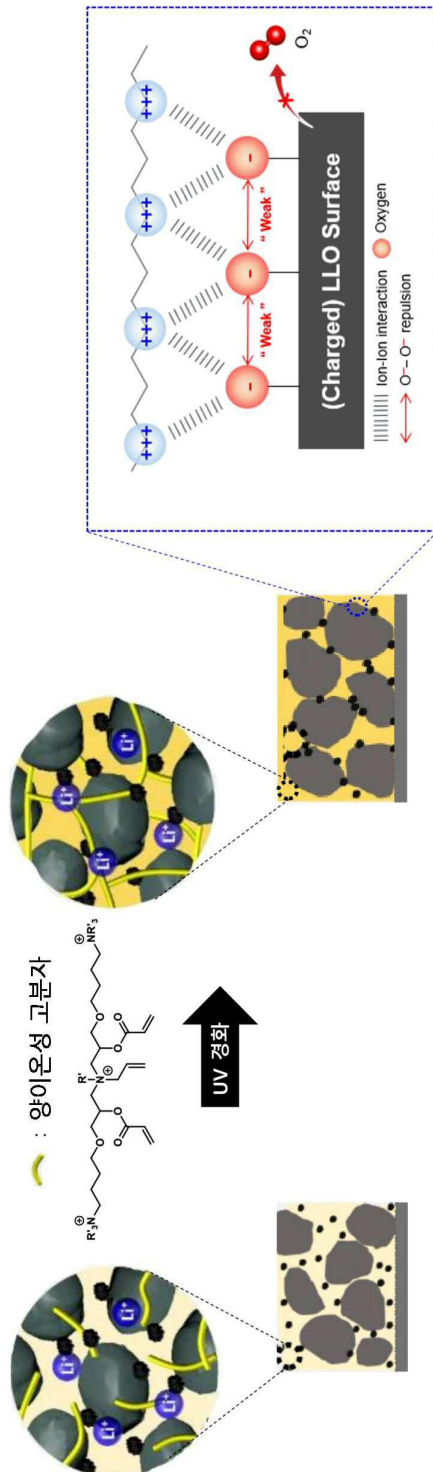
또한, 본 발명의 과잉리튬양극을 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질은 가교제를 사용하지 않아도 셀프 가교할 수 있다.

【대표도】

도 1

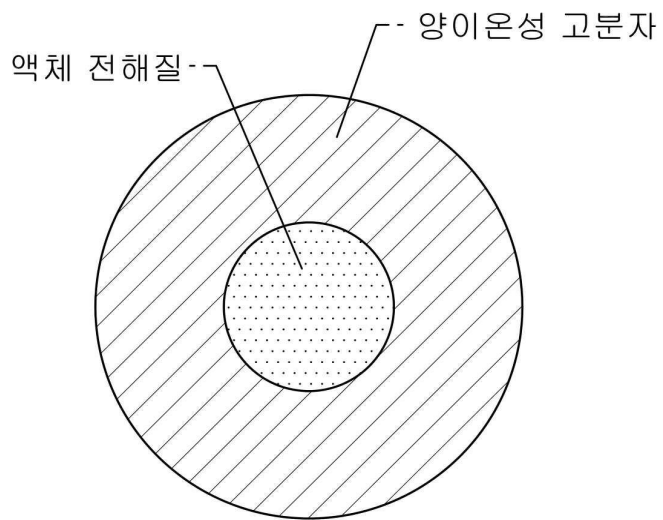
【도면】

【도 1】

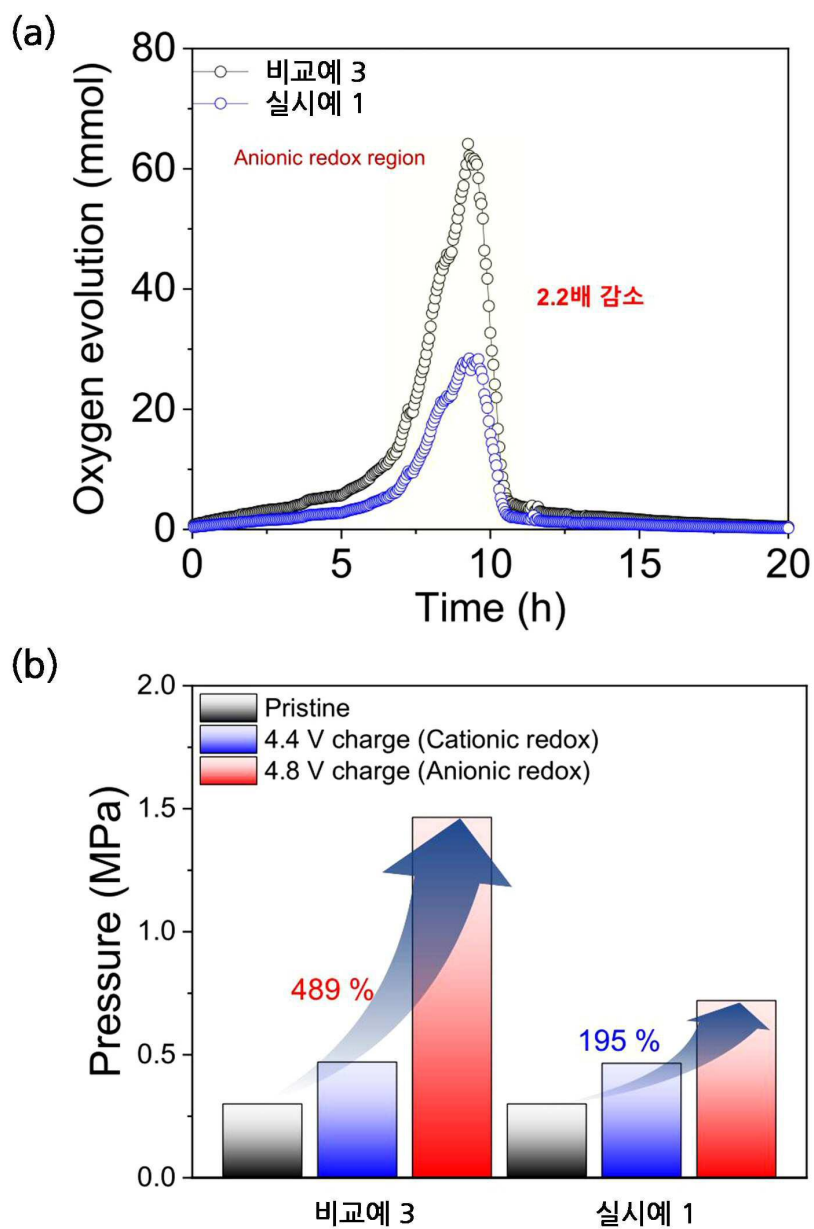


● : 활성 물질 (LLO)
 ● : 도전재

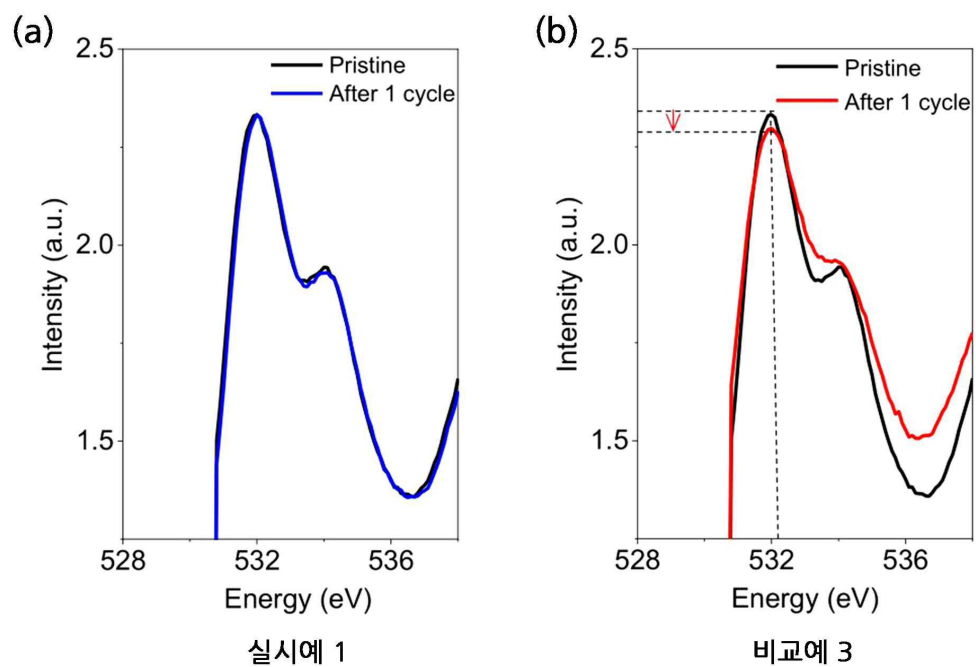
【도 2】



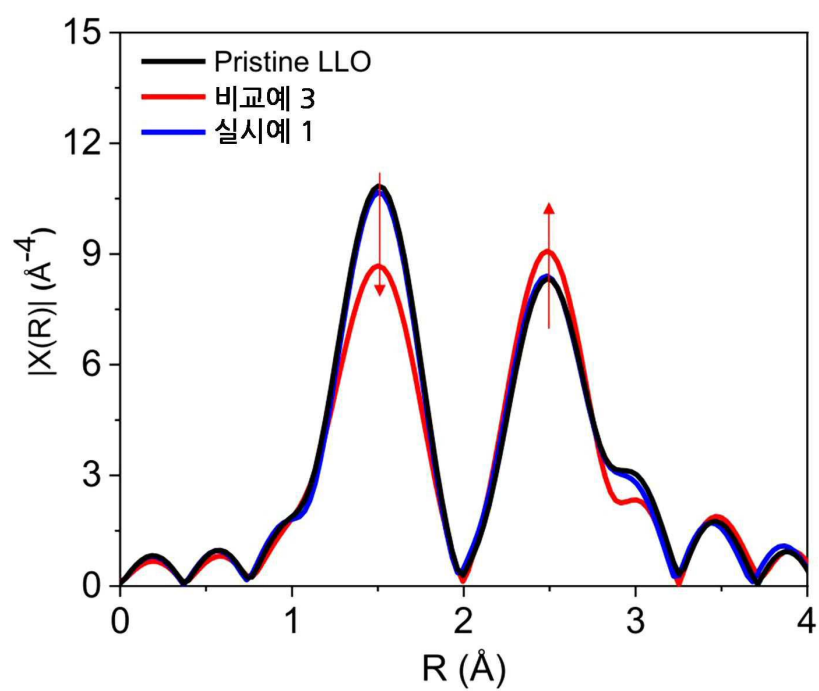
【도 3】



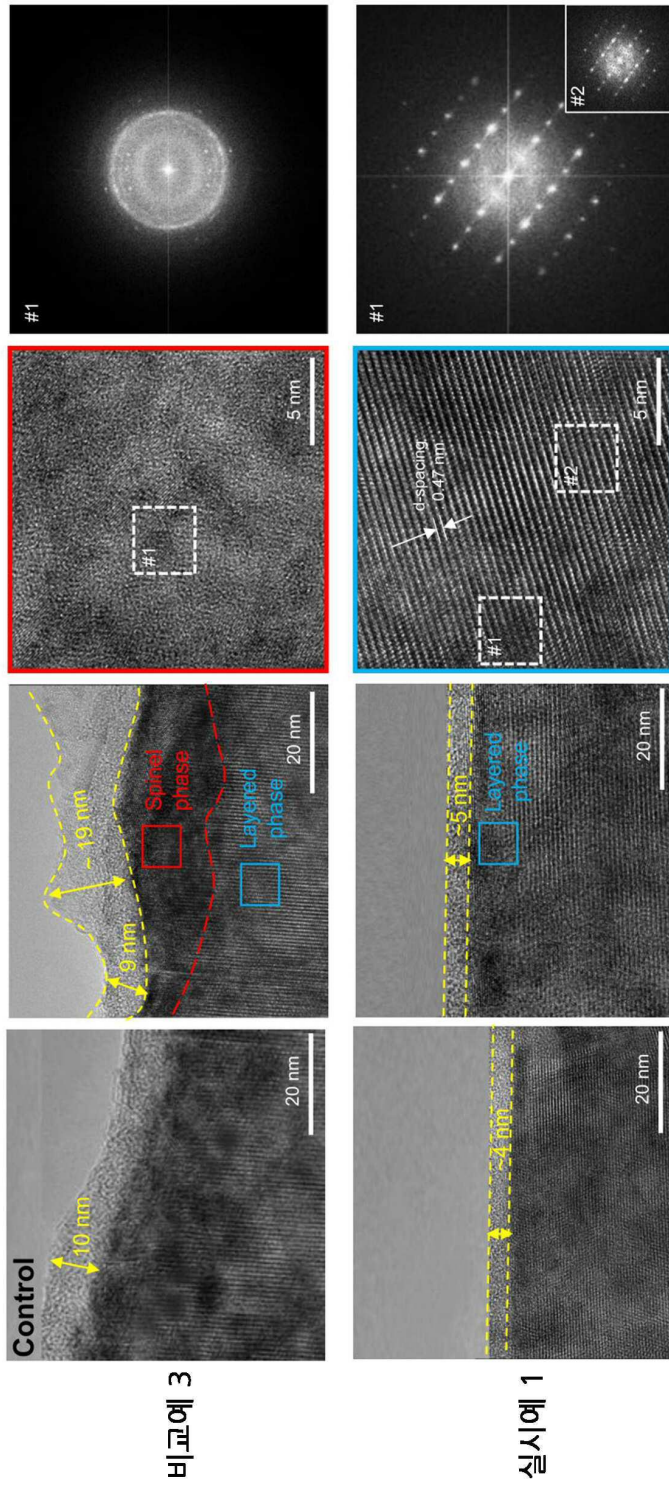
【도 4】



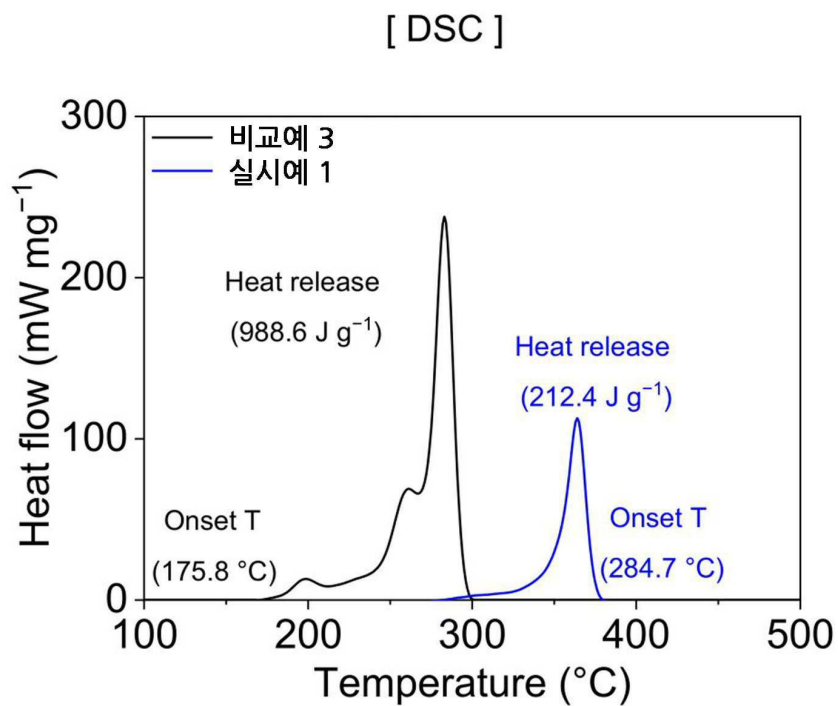
【도 5】



【도 6】



【도 7】



【도 8】

