

출원번호통지서

출원일자 2025.02.19
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(12013)
출원번호 10-2025-0021474 (접수번호 1-1-2025-0192548-66)
(DAS접근코드CE2E)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 층현(9-2010-100021-9)
발명자성명 이상영 오경석
발명의명칭 전고체 전지용 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지

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】	12013
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	연세대학교 산학협력단
【특허고객번호】	2-2005-009509-9
【대리인】	
【명칭】	특허법인 충현
【대리인번호】	9-2010-100021-9
【지정된변리사】	김성수, 양진, 손성철
【포괄위임등록번호】	2010-014981-7
【발명의 국문명칭】	전고체 전지용 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지
【발명의 영문명칭】	Composite polymer electrolyte for all-solid-state battery, manufacturing method thereof, and all-solid-state battery comprising the same
【발명자】	
【성명】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Young
【국적】	KR
【주민등록번호】	681215-1XXXXXX
【우편번호】	03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 207호(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
【출원언어】 국어
【심사청구】 청구
【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】
【과제고유번호】 2710004685
【과제번호】 RS-2024-00344021
【부처명】 과학기술정보통신부
【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단
【연구사업명】 중견연구자지원사업
【연구과제명】 이차전지 전해질 재구조화를 위한 전하배위 텍토닉 설계
【과제수행기관명】 연세대학교 산학협력단

【연구기간】 2024. 05. 01 ~ 2025. 04. 30

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 충현 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	37 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	20 항	1,186,000 원
【합계】	1,232,000원	
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]	
【감면후 수수료】	616,000 원	

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

전고체 전지용 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지{Composite polymer electrolyte for all-solid-state battery, manufacturing method thereof, and all-solid-state battery comprising the same}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 전고체 전지용 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 리튬금속은 높은 이론 용량과 낮은 산화환원전위로 인해 차세대 전지 음극재로 각광받고 있다. 그러나 기존의 액체 전해질은 높은 휘발성 및 가연성에 기인한 안전성 문제로 인해 리튬금속 음극과의 적합성이 좋지 않다. 또한 액체 전해질은 리튬금속 음극과 지속적으로 반응하여 고갈되기 쉽다.

【0003】 이러한 문제점들로 인해 리튬금속 음극 사용을 위한 고체전해질로의 전환이 큰 관심을 받고 있다. 그러나 아르기로다이트형(Argyrodite-type) $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 로 대표되는 무기계 고체전해질은 낮은 공정성, 계면 접촉 불량 및 리튬금속과의 반응성 등 아직 해결되어야 할 문제점이 많다.

【0004】 이에 따라 온화한 공정 조건 및 리튬금속과의 적합성이 우수한 고분자 기반 고체전해질이 리튬금속 전지용 전해질로써 가장 유망한 후보군으로 연구되

었다. 그러나 대부분의 고분자 전해질에 대한 연구는 액체 전해질, 무기계 고체 전해질에 비해 낮은 이온전도도를 개선하기 위한 시도에만 집중하고 있을 뿐, 리튬금속전지의 실질적 성능에 더 기여하는 계면 특성을 다루는 연구는 아직 미진한 실정이다.

【0005】 고분자 전해질의 리튬금속 계면 특성은 초기 액체 전해질을 그대로 적용하여 과량의 염을 사용하거나 불소(F)기가 포함된 첨가제를 도입하여 무기물-풍부(Inorganic-rich) 고체전해질 계면층을 형성하고, 표면 모폴로지를 개선하는 것에만 국한되어 있다. 이는 리튬금속의 정적인 상태(Static state)를 관찰하고 일부 개선하는 것에 그쳐 실제 계면에서 일어나는 동적 현상(Dynamic phenomena)에 대해서는 전혀 고려하고 있지 않다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0006】 (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2024-0075079호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0007】 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 계면 전하전달 저항이 개선되고 우수한 리튬이온 전도도를 가지는 전고체 전지용 복합 고분자 전해질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0008】 또한 본 발명은 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질;을 포함하는 전고체 리튬금속전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0009】 또한 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 리튬금속전지를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0010】 또한 본 발명은 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

【0011】 본 발명은 양이온성 유기 골격구조체; 양이온성 단량체; 다관능성 단량체; 및 리튬염;을 포함하는 경화성 조성물을 경화하여 형성된 전고체 전지용 복합 고분자 전해질로서, 상기 복합 고분자 전해질은 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 정렬된 리튬이온 채널 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질을 제공한다.

【0012】 또한 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질;을 포함하는 전고체 리튬금속전지를 제공한다.

【0013】 또한 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 리튬금속전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

【0014】 또한 본 발명은 양이온성 유기 골격구조체, 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 포함하는 경화성 조성물을 제조하는 단계; 상기 경화성 조성물을 가압하여 필름을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 경화시켜 복합 고분자 전해질을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 복합 고분자 전해질은 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 정렬된 리튬이온 채널 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.

【발명의 효과】

【0015】 본 발명의 전고체 전지용 복합 고분자 전해질은 양이온성 유기 골격구조체에 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 혼합하여 경화성 조성물을 제조한 후 이를 경화하여 복합 고분자 전해질을 제조함으로써 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 이중배위 구조로 공유 결합되어 리튬이온 전도도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있고, 계면 전하전달 저항을 감소시키고 리튬 덴드라이트 성장을 억제할 수 있다.

【0016】 또한 본 발명의 전고체 전지용 복합 고분자 전해질은 급속충전에도 우수한 전지용량 및 쿨롱 효율을 가질 수 있으며, 리튬염의 함량을 조절하여 이온 클러스터 형상을 촉진하고 음극 계면에서의 음이온 배위구조를 조정하여 계면 전하

전달 저항을 더욱 개선할 수 있다.

【0017】 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

【도면의 간단한 설명】

【0018】 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 구성 및 이중배위 구조를 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 복합 고분자 전해질의 COF 내 짝음이온에 따른 양이온 수율 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 복합 고분자 전해질의 리튬이온전도도 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 및 양이온성 유기 골격구조체(cCOF)의 탈배위 약화에 따른 과전압 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 복합 고분자 전해질의 과전압에 따른 전류밀도 그래프(a) 및 전하전달저항 그래프(b)이다.

도 7은 본 발명의 실시예 4 및 비교예 3에서 제조된 리튬금속전지의 수명 특성 그래프(a)와 급속충전에 따른 전지용량 및 쿨롱효율 그래프(b)이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0019】 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

【0020】 본 발명은 전고체 전지용 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

【0021】 앞서 설명한 바와 같이, 대부분의 고분자 전해질에 대한 연구는 액체 전해질, 무기계 고체전해질에 비해 낮은 이온전도도를 개선하기 위한 시도에만 집중하고 있을 뿐, 리튬금속전지의 실질적 성능에 더 기여하는 계면 특성을 다루는 연구는 아직 미진한 실정이다. 고분자 전해질의 리튬금속 계면 특성은 초기 액체 전해질을 그대로 적용하여 과량의 염을 사용하거나 불소(F)기가 포함된 첨가제를 도입하여 무기물-풍부(Inorganic-rich) 고체전해질 계면층을 형성하고, 표면 모폴로지를 개선하는 것에만 국한되어 있다. 이는 리튬금속의 정적인 상태를 관찰하고 일부 개선하는 것에 그쳐 실제 계면에서 일어나는 동적 현상에 대해서는 전혀 고려하고 있지 않다.

【0022】 이에 본 발명에서는 리튬금속 음극과 기존 전해질 간의 비적합성을 개선하기 위해 양이온성 유기 골격구조체에 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 혼합하여 경화성 조성물을 제조한 후 이를 경화하여 복합 고분자 전해질을 제조함으로써 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 리튬이온 전도도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있

고, 계면 전하전달 저항을 감소시키고 리튬 덴드라이트 성장을 억제할 수 있다. 뿐만 아니라 급속충전에도 우수한 전지용량 및 쿨롱 효율을 가질 수 있으며, 리튬염의 함량을 조절하여 이온 클러스터 형상을 촉진하고 음극 계면에서의 음이온 배위 구조를 조정하여 계면 전하전달 저항을 더욱 개선할 수 있다.

【0023】 구체적으로 본 발명은 양이온성 유기 골격구조체; 양이온성 단량체; 다관능성 단량체; 및 리튬염;을 포함하는 경화성 조성물을 경화하여 형성된 전고체 전지용 복합 고분자 전해질로서, 상기 복합 고분자 전해질은 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 정렬된 리튬이온 채널 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질을 제공한다.

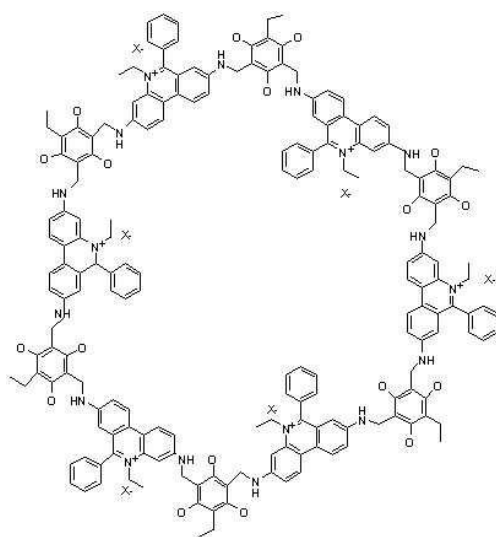
【0024】 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 구성 및 이중배위 구조를 보여주는 도면이다. 상기 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전고체 전지용 복합 고분자 전해질은 리튬염이 고정상인 양이온성 유기 골격구조체/고분자 매트릭스와 직접적으로 상호작용하지 않고 이동상인 상기 관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의한 이중배위 구조를 가지므로 전해질에서의 이온전달 특성을 개선할 수 있다. 즉, 양이온성 유기 골격구조체 및 양이온성 고분자 매트릭스가 리튬염의 음이온과 강한 상호작용을 하며, 상대적으로 음이온과 리튬 이온의 상호작용이 약해지면서 리튬 이온의 선택적 이동성이 향상될 수 있다.

【0025】 또한 리튬염의 함량을 용해도 한계까지 증가시키고, 이중배위 구조 내 포함된 음이온의 비율을 증가시킴으로써 이로 인해 Li^+ 배위 에너지가 감소하고,

충전 시 리튬금속 음극이 부정적으로 분극(negatively polarized)되고 음극 표면에서 음이온이 반발되어 전해질 및 음극 계면에서는 Li^+ 배위 에너지가 더욱 감소할 수 있다. 즉, 리튬금속 음극에서의 음이온 분해 촉진으로 LiF-rich한 SEI를 형성하여 계면이 안정화되고 리튬 덴드라이트 성장이 억제될 수 있다.

【0026】 상기 양이온성 유기 골격구조체는 중간 리튬이온 채널을 효과적으로 형성시켜 보다 빠른 리튬이온의 이동을 유도할 수 있으며, 이온전도도 및 에너지밀도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 상기 양이온성 유기 골격구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조로 이루어진 것일 수 있다.

【0027】 [화학식 1]



【0028】

【0029】 (상기 화학식 1에서, X는 짝음이온기로 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

【0030】 바람직하게는 상기 화학식 1에서 X는 OTf^- 또는 TFSI^- 일 수 있고, 가장 바람직하게는 TFSI^- 일 수 있다.

【0031】 상기 양이온성 유기 골격구조체로 X가 TFSI⁻일 때 다른 짝음이온기에 비해 상기 리튬 이온과 이동상인 상기 다관능성 단량체의 음이온간의 결합에너지가 더욱 감소하여 충전 시 전해질 및 음극 계면에서의 리튬이온 탈배위가 훨씬 용이해지고, 이로 인해 계면 전하전달 저항을 현저하게 감소시킬 수 있다.

【0032】 상기 양이온성 유기 골격구조체는 한 변에 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하고, 내측에 공극이 형성된 다각형 구조일 수 있다.

【0033】 상기 양이온성 유기 골격구조체의 공극은 직경이 1 내지 8 nm, 바람직하게는 1 내지 3 nm, 가장 바람직하게는 1.2 내지 1.8 nm일 수 있다. 이때, 상기 공극 직경이 1 nm 미만이면 정렬된 리튬이온의 채널 구조가 충분히 형성되지 않을 수 있고, 반대로 8 nm 초과이면 상기 양이온성 유기 골격구조체의 화학적 구조가 불안정해지고, 충방전 시 낮은 에너지밀도를 가질 수 있다.

【0034】 상기 양이온성 단량체 및 다관능성 단량체는 서로 공중합되어 고분자 매트릭스를 형성할 수 있다. 상기 양이온성 단량체는 이온 전도 채널 역할을 할 수 있고, 상기 다관능성 단량체는 가교제(crosslinker) 역할을 할 수 있다. 상기 고분자 매트릭스 내 다관능성 단량체의 음이온이 상기 리튬 이온 및 상기 양이온성 단량체의 양이온 사이에서 각각 이중배위 구조로 결합하여 정렬된 리튬이온 채널 구조를 형성할 수 있다. 이러한 이중배위 구조로 인해 리튬이온(Li⁺)과 상기 다관능성 단량체의 음이온과의 결합에너지 감소로 충전 시 전해질 및 음극 계면에서의 Li⁺ 탈배위가 용이해져 계면 전하전달 저항을 감소시키고 리튬 덴드라이트 성장을 현저하게 억제할 수 있다.

【0035】 상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포나이드(di allyl dimethyl ammonium-bis(trifluoromethanesulfonyl)ide, DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 테트라플루오로보레이트(di allyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate, DADMABF₄), 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(di allyl dimethyl ammonium hexafluorophosphate, PF₆DADMA), 폴리(디알릴디메틸암모늄)클로라이드(poly(di allyl dimethyl ammonium) chloride, [P(DADMA)][Cl]) 및 폴리(디알릴디메틸암모늄)비스(트리플루오로메탄설포닐)아이드((poly(di allyl dimethyl ammonium)bis(trifluoromethanesulfonyl)ide, [P(DADMA)][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포나이드, 디알릴디메틸암모늄 테트라플루오로보레이트 또는 이들이 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포나이드일 수 있다.

【0036】 상기 다관능성 단량체는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 프로폭실레이티드 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서

선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트일 수 있다.

【0037】 상기 리튬염은 LiTFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiNO_3 , LiBOB ((Lithium bis(oxalato) borate), LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlCl_4 및 LiTfO (Lithium trifluoromethanesulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 LiTFSI, LiPF_6 , 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 LiTFSI일 수 있다.

【0038】 상기 양이온성 유기 골격구조체는 상기 경화성 조성물 100 중량%에 대하여 65 내지 80 중량%, 바람직하게는 72 내지 78 중량%, 가장 바람직하게는 74 내지 76 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 양이온성 유기 골격구조체의 함량이 65 중량% 미만이면 리튬이온 채널 구조를 충분히 형성하는 것이 어려워 리튬이온의 빠른 이동을 방해할 수 있고, 반대로 80 중량% 초과이면 상대적으로 리튬이온의 수율이 줄어들어 리튬이온전도도 및 에너지밀도가 저하될 수 있다.

【0039】 상기 경화성 조성물은 광 경화, 열 경화 또는 이들의 혼합 경화일 수 있다.

【0040】상기 복합 고분자 전해질은 두께가 20 내지 200 μm , 바람직하게는 20 내지 70 μm , 가장 바람직하게는 20 내지 30 μm 인 박막 형태일 수 있다. 상기 복합 고분자 전해질의 두께가 20 μm 미만이면 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 효과가 충분히 발휘되지 않을 수 있고, 반대로 200 μm 초과이면 계면 전하전달 거리가 길어지면서 저항이 증가할 수 있고, 전지의 성능이 감소할 수 있다.

【0041】상기 복합 고분자 전해질의 이온전도도는 5×10^{-5} 내지 3.4×10^{-3} S/cm, 바람직하게는 1.1×10^{-4} 내지 2.0×10^{-3} , 가장 바람직하게는 2.1×10^{-4} 내지 4.5×10^{-4} 일 수 있다.

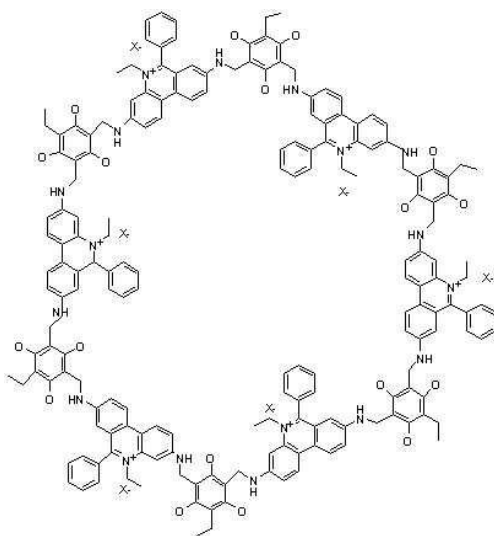
【0042】상기 복합 고분자 전해질의 상온 전하전달 저항은 30 내지 50 Ω 일 수 있다.

【0043】바람직하게는 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질에 있어서, 하기 6가지 조건들을 달리하여 복합 고분자 전해질을 제조하고, 이를 리튬금속전지에 적용하여 통상의 방법에 의해 충방전을 실시하여 전극과 복합 고분자 전해질의 물리적 강도, 형태 안정성 및 전극과 전해질간의 내부 저항성을 평가하였다.

【0044】그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 리튬금속전지와는 달리 복합 고분자 전해질의 물리적 강도 및 형태 안정성이 매우 우수하였으며, 전극과 전해질간 내부 저항이나 전해질 내 부반응이 발생하지 않아 전지의 성능을 높일 수 있었다.

【0045】 ① 상기 양이온성 유기 골격구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조로 이루어진 것이고, ② 상기 양이온성 유기 골격구조체의 공극은 직경이 1.2 내지 1.8 nm이고, ③ 상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포이미드이고, ④ 상기 다관능성 단량체는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트이고, ⑤ 상기 양이온성 유기 골격구조체는 상기 경화성 조성물 100 중량%에 대하여 74 내지 76 중량%를 포함하고, ⑥ 상기 복합 고분자 전해질은 두께가 20 내지 30 μm 인 박막 형태일 수 있다.

【0046】 [화학식 1]



【0047】

【0048】 (상기 화학식 1에서, X는 짝음이온기로 TFSI-이다.)

【0049】 다만, 상기 6가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 복합 고분자 전해질 내 불안정한 이중배위 구조가 형성되어 물리적 강도 및 형태 안정성이 저하되었고, 전극과 전해질간에 내부 저항이 발생하여 전지의 성능이 현저하게 저하되었다.

【0050】 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질은 상기 양이온성 유기 골격구조체에 양이온성 단량체 및 다관능성 단량체를 포함하는 고분자 매트릭스의 혼합으로 리튬이온(Li^+)과 고분자 매트릭스 간 정전기적 인력에 따른 상호작용이 감소하고 리튬이온(Li^+)-관능성 단량체 및 리튬염의 음이온-양이온성 유기 골격구조체/양이온성 단량체의 양이온로 이루어진 특수한 형태의 이중배위 구조를 형성하여 리튬이온을 약하게 배위할 수 있다. 이러한 이중배위 구조는 리튬이온과 양이온성 유기 골격구조체/고분자 매트릭스의 약한 인력 상호작용이 지배적으로 작용하여 벌크 전해질에서의 이온전달 현상을 촉진하고 계면에서의 전하전달 저항을 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라 리튬염의 함량을 조절하여 이온 클러스터 형상을 촉진하고 음극 계면에서의 음이온 배위구조를 조정할 수 있으며, 이를 통해 계면 전하전달 저항이 더욱 감소될 수 있다.

【0051】 또한, 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질;을 포함하는 전고체 리튬금속전지를 제공한다.

【0052】 본 발명에 적용 가능한 양극 소재의 예에는 과잉충상산화물(LLO), 리튬 니켈망간산화물(LNMO), 리튬 니켈코발트망간(NCM), 리튬 니켈코발트알루미늄(LNCA), 리튬 인산철(LFP), 리튬 망간산화물(LMO), 리튬 코발트산화물(LCO), 리튬 리튬 망간철인산염(LMFP), 리튬 니켈산화물(LNO), 리튬 망간인산염(LMP), 리튬 철 망간인산염(LFMP), 리튬 바나듐인산염(LVP), 리튬 철플루오로황산염(LFSF) 등이 포함되나, 이에 한정되지 않는다.

【0053】 본 발명에 적용 가능한 음극 소재의 예에는 리튬 금속, 실리콘-탄소 복합체, 주석 기반 합금, 실리콘, 리튬 티타네이트(LTO), 소프트카본, 하드카본, 흑연 등이 포함되나, 이에 한정되지 않는다.

【0054】 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 리튬금속전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

【0055】 또한, 본 발명은 양이온성 유기 골격구조체, 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 포함하는 경화성 조성물을 제조하는 단계; 상기 경화성 조성물을 가압하여 필름을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 경화시켜 복합 고분자 전해질을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 복합 고분자 전해질은 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 정렬된 리튬이온 채널 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.

【0056】 도 2는 본 발명에 따른 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다. 상기 도 2를 참조하면, 양이온성 유기 골격구조체, 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 포함하는 경화성 조성물을 제조한 후 상기 경화성 조성물을 저압구동 방법으로 가압하여 필름을 형성한다. 이어서 형성된 필름을 UV로 광 경화시켜 필름 형태의 복합 고분자 전해질을 제조하는 방법을 보여준다.

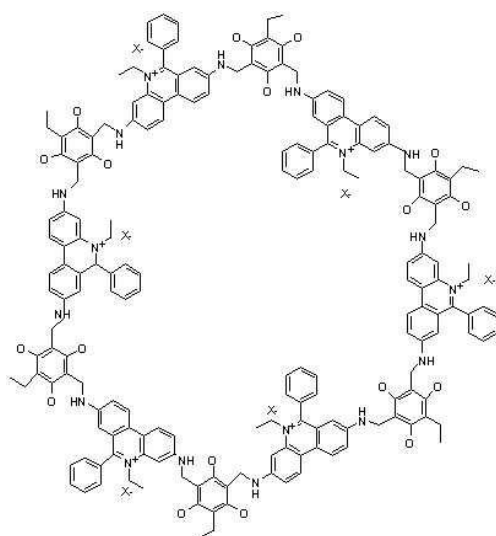
【0057】 상기 경화성 조성물을 제조하는 단계는, 양이온성 단량체 및 다관능성 단량체를 중합하여 공중합체를 제조하는 단계; 상기 공중합체에 리튬염을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 양이온성 유기 골격구조체를 혼합하여 경화성 조성물을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

【0058】 상기 필름을 형성하는 단계에서 가압은 100 내지 250 MPa, 바람직하게는 180 내지 240 MPa, 가장 바람직하게는 210 내지 230 MPa의 압력을 인가하는 것일 수 있다.

【0059】 상기 복합 고분자 전해질을 제조하는 단계에서 경화는 300 내지 380 nm의 UV 램프를 30초 내지 2분, 바람직하게는 360 내지 370 nm의 UV 램프를 50 내지 70초 동안 조사하여 광 경화하는 것일 수 있다.

【0060】 상기 양이온성 유기 골격구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조로 이루어진 것일 수 있다.

【0061】 [화학식 1]



【0062】

【0063】(상기 화학식 1에서, X는 짝음이온기로 Br^- OTf^- 또는 TFSI^- 다.)

【0064】상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포나이드(di allyl dimethyl ammonium-bis(trifluoromethanesulfonyl)ide, DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 테트라플루오로보레이트(di allyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate, DADMABF₄), 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(di allyl dimethyl ammonium hexafluorophosphate, PF₆DADMA), 폴리(디알릴디메틸암모늄)클로라이드(poly(di allyl dimethyl ammonium) chloride, [P(DADMA)][Cl]) 및 폴리(디알릴디메틸암모늄)비스(트리플루오로메탄설포닐)아이드(poly(di allyl dimethyl ammonium)bis(trifluoromethanesulfonyl)ide, [P(DADMA)][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포나이드, 디알릴디메틸암모늄 테트라플루오로보레이트 또는 이들이 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포나이드일 수 있다.

【0065】상기 다관능성 단량체는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 에톡실레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이

트, 프로폭실레이티드 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트일 수 있다.

【0066】 상기 리튬염은 LiTFSI(Li th i u m b i s(f l u o r o s u l f o n y l) i m i d e), LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, LiBOB((Li th i u m b i s(oxalato) borate), LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₃CF₃)₂, LiC₄F₉SO₃, LiAlCl₄ 및 LiTfO(Li th i u m t r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n a t e)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 LiTFSI, LiPF₆, 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 LiTFSI일 수 있다.

【0067】 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

【0068】 실시예 1 : cCSE-TFSI 고분자 전해질의 제조

【0069】 양이온성 단량체인 DADMA-TFSI(Di al l y l d i m e t h y l a m m o n i u m - b i s(t r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n y l) i m i d e) 및 다관능성 단량체인 TPPTA(Tri meth y l o l p r o p a n e p r o p o x y l a t e t r i a c r y l a t e)를 9:1 몰비로 투입한 후 공중합하여 공중합체를 제조하였다. 상기 공중합체 100 중량부에 대하여 개시제인 AIBN(2, 2' -Azobi s(2-methyl propi oni tri l e)를 2 중량부를 혼합하였다. 그 다음 상기 공중합체 및 리튬염인 LiTFSI(Li th i u m b i s(f l u o r o s u l f o n y l) i m i d e)을 1: 1.5 몰비로

혼합한 cPISE 혼합물을 제조하였다. 그 다음 양이온성 유기 골격구조체인 cCOF-TFSI (1,3,5-triformylphloroglucinol ethidium) 및 상기 cPISE 혼합물을 3: 1 중량 비로 혼합하여 경화성 조성물인 cCSE-TFSI를 제조하였다. 상기 cCSE-TFSI를 유압프레스(Hefei Kejing Materials Technology Co., Ltd.)로 120 ℃에서 1 시간 동안 220 MPa(3 ton) 압력을 인가하여 필름을 형성하였다. 필름에 1 분 동안 365 nm의 UV 램프를 조사하여 최종적으로 약 30 μm 두께의 박막 형태인 복합 고분자 전해질을 제조하였다.

【0070】 실시예 2 : cCSE-OTf 고분자 전해질의 제조

【0071】 양이온성 유기 골격구조체인 cCOF-OTf를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 cCSE-OTf 고분자 전해질을 제조하였다.

【0072】 실시예 3 : cCSE-Br 고분자 전해질의 제조

【0073】 양이온성 유기 골격구조체인 cCOF-Br를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 cCSE-Br 고분자 전해질을 제조하였다.

【0074】 비교예 1: cPISE 고분자 전해질의 제조

【0075】 상기 실시예 1의 공중합체 및 리튬염인 LiTFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)을 1: 1.5 몰비로 혼합한 cPISE 고분자 전해질을 제조하였다.

【0076】 비교예 2: cSIP 고분자 전해질의 제조

【0077】상기 실시예 1의 공중합체 8 mol에 리튬염인 LiTFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)을 1 mol을 혼합한 cSIP 고분자 전해질을 준비하였다.

【0078】실시예 4 : 리튬금속전지의 제조

【0079】상기 실시예 1의 복합 고분자 전해질을 전지 내에 주입한 후 조립한 뒤 110 °C의 온도로 3 시간 가열하여 인시츄(in-situ) 방식으로 형성된 복합 고분자 전해질을 포함한 전고체 리튬금속전지를 제조하였다.

【0080】비교예 3: 리튬금속전지의 제조

【0081】복합 고분자 전해질 대신 DOL/DME의 용매 혼합물에 1 M LiTFSI의 리튬염을 포함하는 액체 고분자 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬금속전지를 제조하였다.

【0082】실험예 1-1: 리튬이온 전이수 분석

【0083】상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 복합 고분자 전해질에 대하여 리튬이온 전이수를 비교하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

【0084】도 3은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 복합 고분자 전해질의 리튬이온 전이수(transference number) 그래프이다.

【0085】상기 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 정렬된 리튬이온 채널구조로 인하여 리튬이온의 이동이 활발하여 리튬이온 전이수가 0.74, 0.63 및 0.55로 높은 수치를 나타내었으며, 특히 상기 실시예 1이 가장 높은 리튬이온 전이수를 나타내었다. 반면에 상기 비교예 1(cPISE) 및 비교예 2(cSIP)의 경우 정

렬된 리튬이온 채널 구조를 형성시키지 못해 절대적인 이온전도도 값이 낮은 것을 확인하였다. 또한 상기 비교예 2(cSIP)의 경우 리튬이온과 고분자 매트릭스 간의 정전기적 인력에 따른 상호작용이 강하게 작용하여 낮은 양이온 수율을 나타내었고, 특히 과량의 고분자 매트릭스를 포함하여 가장 낮은 양이온 수율을 나타내었다.

【0086】 실험예 1-2: 리튬이온 전도도 분석

【0087】 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 복합 고분자 전해질에 대하여 리튬이온 전도도를 분석하였으며, 그 결과는 도 4 및 표 1에 나타내었다.

【0088】 도 4는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 복합 고분자 전해질의 리튬이온전도도 그래프이다.

【0089】 【표 1】

Electrolyte	Li ⁺ transference number	Li ⁺ conductivity	E_a
	-	mS cm ⁻¹	eV
cPISE	0.52	0.029	0.24
cCSE-Br	0.54	0.05	0.18
cCSE-OTf	0.63	0.11	0.16
cCSE-TFSI	0.74	0.26	0.13

【0090】 상기 도 4 및 표 1의 결과에 의하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 우수한 리튬이온 전이수로 인해 리튬이온 전도도는 각각 0.26, 0.11 및 0.05 mS/cm

로 높은 수치를 나타내었다. 반면에 상기 비교예 1의 경우 양이온성 유기 골격구조체를 포함하지 않아 리튬이온 전도도는 0.029 mS/cm로 낮은 수치를 나타내는 것을 확인하였다.

【0091】 실험예 2: 과전압 및 전하전달저항 분석

【0092】 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 복합 고분자 전해질에 대하여 60 ℃의 온도에서 0.2 mA/cm²의 전류밀도 및 0.2 mAh/cm²(60 ℃) 조건에서 리튬이온 전탈착 과전압 및 전하전달저항을 분석하였으며, 그 결과는 도 5 및 6에 나타내었다.

【0093】 도 5는 상기 실시예 1 및 양이온성 유기 골격구조체(ccOF)의 탈배위 약화에 따른 과전압 그래프이다.

【0094】 상기 도 5의 결과에 의하면, 상기 실시예 1의 경우 시간이 지남에도 과전압이 거의 발생하지 않고 안정적이고 일정한 전압범위를 나타내어 전지 성능이 우수한 것을 확인하였다.

【0095】 도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1의 복합 고분자 전해질의 과전압에 따른 전류밀도 그래프(a) 및 전하전달저항 그래프(b)이다.

【0096】 상기 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 낮은 과전압으로 인해 전하전달 저항이 거의 발생하지 않았으나, 상기 비교예 1의 경우 시간이 지남에 따라 과전압이 발생하여 특히 200 시간 이후 전하전달 저항이 점차적으로 크게 증가하는 것을 확인하였다.

【0097】 실험예 3: 수명특성 및 급속충전에 따른 전기화학적 분석

【0098】 상기 실시예 4 및 비교예 3에서 제조된 리튬금속전지의 충방전에 따른 전기화학적 특성과 급속충전에 따른 전기화학적 특성을 분석하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다.

【0099】 도 7은 상기 실시예 4 및 비교예 3에서 제조된 리튬금속전지의 수명 특성 그래프(a)와 급속충전에 따른 전지용량 및 쿨롱효율 그래프(b)이다.

【0100】 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 4의 경우 0.5C/0.5C의 충전에서 충방전 사이클수가 증가하여도 전지용량이 높게 유지되었으며, 쿨롱 효율도 90% 이상 유지되었다가 사이클수가 3000에서 81.2%로 서서히 저하되었다. 반면 상기 비교예 3의 경우 사이클수 증가에 따른 전지용량 및 쿨롱효율이 급격하게 저하되어 측정이 불가하였다.

【0101】 상기 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 2.0 C/2.0 C의 충전에서 사이클수가 증가하여도 전지 용량은 높게 유지되었으며, 쿨롱 효율의 경우 사이클수가 1000에서 82.8%로 저하된 것을 확인하였다. 또한 5.0C/5.0 C의 급속충전에서는 사이클 수가 500까지도 전지용량이 높게 유지되었으며, 쿨롱 효율은 80%로 저하되었다. 이를 통해 본 발명의 고체 전해질을 적용한 리튬금속전지가 기존 전지 대비 충방전 사이클 수명 및 급속충전 시 안정성이 뛰어나며, 전지 용량과 쿨롱 효율을 효과적으로 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

【청구범위】**【청구항 1】**

양이온성 유기 골격구조체; 양이온성 단량체; 다관능성 단량체; 및 리튬염; 을 포함하는 경화성 조성물을 경화하여 형성된 전고체 전지용 복합 고분자 전해질로서,

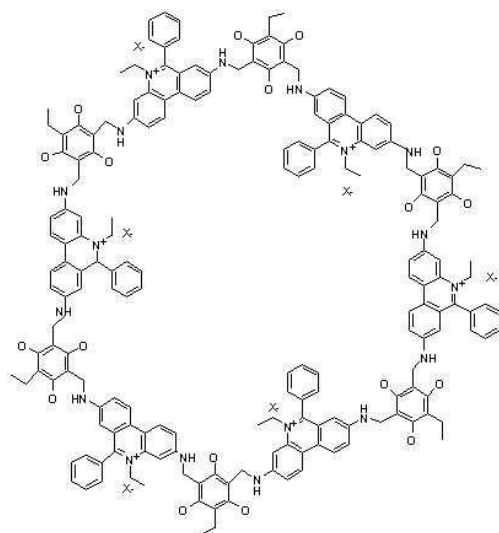
상기 복합 고분자 전해질은 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 정렬된 리튬이온 채널 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 유기 골격구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 짝음이온기로 Br⁻ OTf⁻ 는 TFSI⁻다.)

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 유기 골격구조체는 한 변에 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하고, 내측에 공극이 형성된 다각형 구조인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 유기 골격구조체의 공극은 직경이 1 내지 8 nm인 것인 전고체

전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄-비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(di allyl dimethyl ammonium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 테트라플루오로보레이트(di allyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate, DADMABF₄), 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(di allyl dimethyl ammonium hexafluorophosphate, PF₆DADMA), 폴리(디알릴디메틸암모늄)클로라이드(poly(di allyl dimethyl ammonium) chloride, [P(DADMA)][Cl]) 및 폴리(디알릴디메틸암모늄)비스(트리플루오로메탄설폰)이미드((poly(di allyl dimethyl ammonium)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [P(DADMA)][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 다관능성 단량체는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디(트리메

틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 프로폭실레이티드 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiTFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiNO_3 , LiBOB (Lithium bis(oxalato) borate), LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlCl_4 및 LiTfO (Lithium trifluoromethanesulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 유기 골격구조체는 상기 경화성 조성물 100 중량%에 대하여

65 내지 80 중량%를 포함하는 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 복합 고분자 전해질은 두께가 20 내지 200 μm 인 박막 형태인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 복합 고분자 전해질의 이온전도도는 5×10^{-5} 내지 $3.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 복합 고분자 전해질의 상온 전하전달 저항은 30 내지 50 Ω 인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 유기 골격구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조로 이루어진 것이고,

상기 양이온성 유기 골격구조체의 공극은 직경이 1.2 내지 1.8 nm이고,

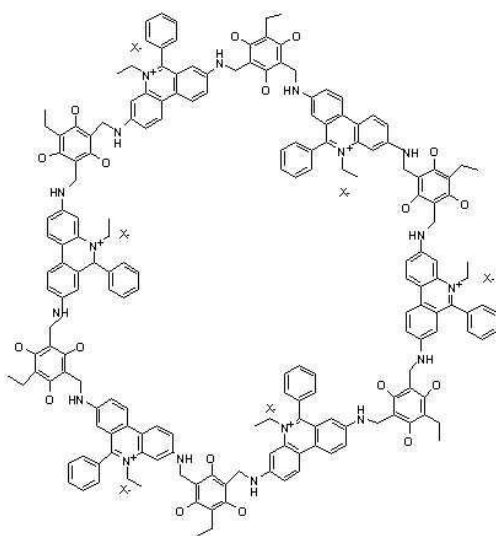
상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄-비스트리플루오로메탄설포네이트이고,

상기 다관능성 단량체는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트이고,

상기 양이온성 유기 골격구조체는 상기 경화성 조성물 100 중량%에 대하여 74 내지 76 중량%를 포함하고,

상기 복합 고분자 전해질은 두께가 20 내지 30 μm 인 박막 형태인 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 짝음이온기로 TFSI-다.)

【청구항 13】

양극;

음극; 및

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 제1항 내지 제12항 중에서 선택된 어느 한 항의 복합 고분자 전해질;을 포함하는 전고체 리튬금속전지.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 양극은 과잉충상산화물(LLO), 리튬 니켈망간산화물(LNMO), 리튬 니켈코발트망간(NCM), 리튬 니켈코발트알루미늄(LNCA), 리튬 인산철(LFP), 리튬 망간산화물(LMO), 리튬 코발트산화물(LCO), 리튬 리튬 망간철인산염(LMFP), 리튬 니켈산화물(LNO), 리튬 망간인산염(LMP), 리튬 철망간인산염(LFMP), 리튬 바나듐인산염(LVP) 및 리튬 철플루오로황산염(LFSF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,

상기 음극은 리튬 금속, 실리콘-탄소 복합체, 주석 기반 합금, 실리콘, 리튬 티타네이트(LTO), 소프트카본, 하드카본 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 리튬금속전지.

【청구항 15】

제13항의 전고체 리튬금속전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치.

【청구항 16】

양이온성 유기 골격구조체, 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 포함하는 경화성 조성물을 제조하는 단계;

상기 경화성 조성물을 가압하여 필름을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 필름을 경화시켜 복합 고분자 전해질을 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 복합 고분자 전해질은 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 정렬된 리튬이온 채널 구조로 이루어진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 경화성 조성물을 제조하는 단계는,

양이온성 단량체 및 다관능성 단량체를 중합하여 공중합체를 제조하는 단계;

상기 공중합체에 리튬염을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물에 양이온성 유기 골격구조체를 혼합하여 경화성 조성물을 제조하는 단계;

를 포함하는 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법.

【청구항 18】

제16항에 있어서,

상기 필름을 형성하는 단계에서 가압은 100 내지 250 MPa의 압력을 인가하는 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법.

【청구항 19】

제16항에 있어서,

상기 복합 고분자 전해질을 제조하는 단계에서 경화는 300 내지 380 nm의 UV 램프를 30초 내지 2분 동안 조사하여 광 경화하는 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법.

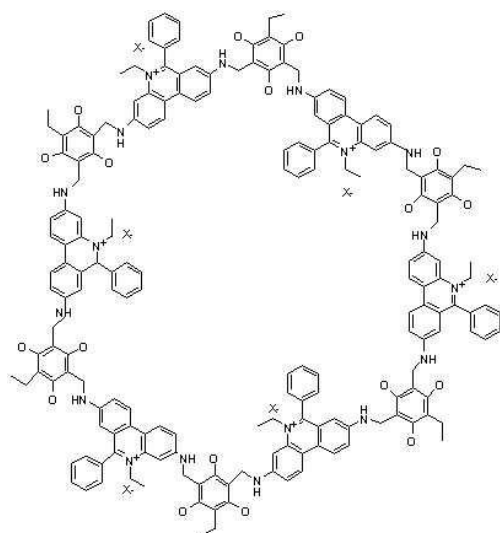
【청구항 20】

제16항에 있어서,

상기 양이온성 유기 골격구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조로 이루어

진 것인 전고체 전지용 복합 고분자 전해질의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 짝음이온기로 Br⁻ OTf 또는 TFSI⁻이다.)

【요약서】

【요약】

본 발명은 전고체 전지용 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 전고체 전지용 복합 고분자 전해질은 양이온성 유기 골격구조체에 양이온성 단량체, 다관능성 단량체 및 리튬염을 혼합하여 경화성 조성물을 제조한 후 이를 경화하여 복합 고분자 전해질을 제조함으로써 리튬 이온과 상기 양이온성 유기 골격구조체에 결합된 양이온성 단량체의 양이온이 상기 다관능성 단량체 및 상기 리튬염의 음이온에 의해 이중배위 구조로 공유 결합되어 리튬이온 전도도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있고, 계면 전하전달 저항을 감소시키고 리튬 덴드라이트 성장을 억제할 수 있다.

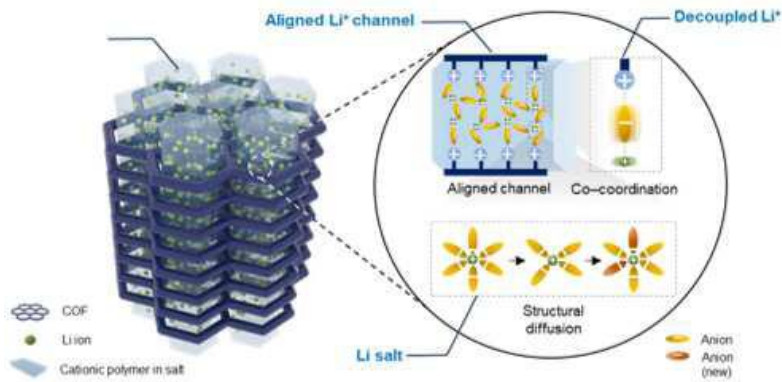
또한 본 발명의 전고체 전지용 복합 고분자 전해질은 급속충전에도 우수한 전지용량 및 쿨롱 효율을 가질 수 있으며, 리튬염의 함량을 조절하여 이온 클러스터 형상을 촉진하고 음극 계면에서의 음이온 배위구조를 조정하여 계면 전하전달 저항을 더욱 개선할 수 있다.

【대표도】

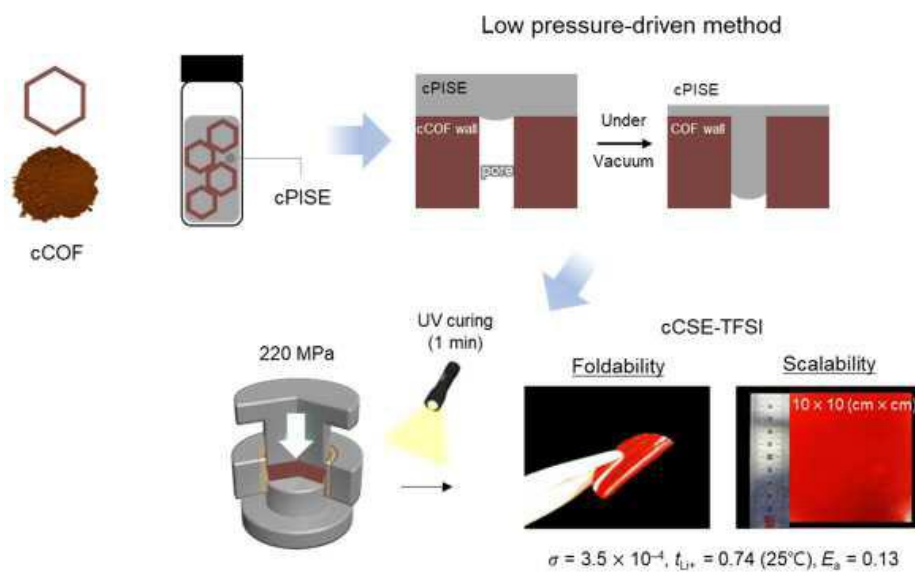
도 1

【도면】

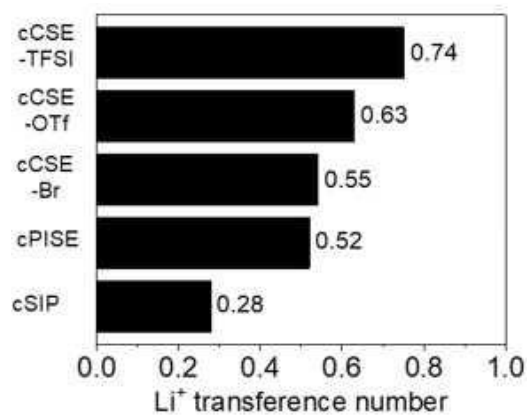
【도 1】



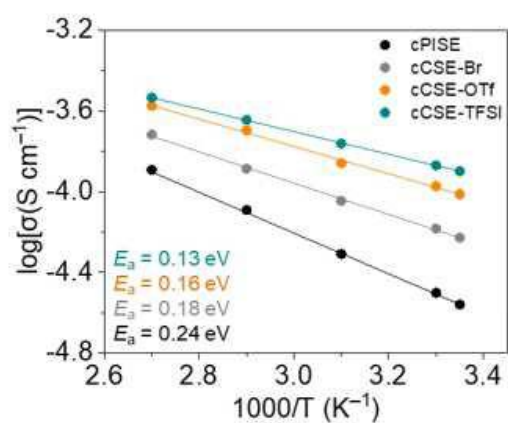
【도 2】



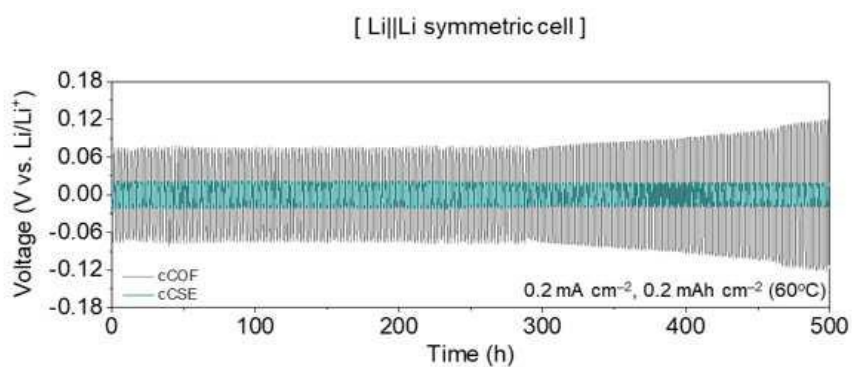
【도 3】



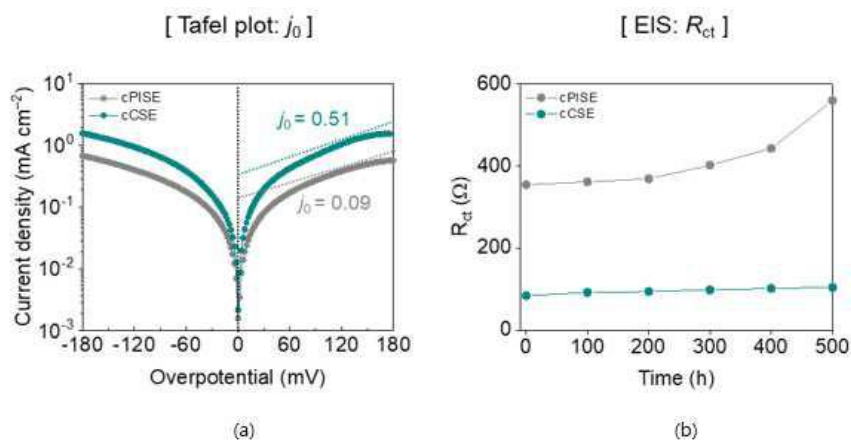
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

