

출원번호통지서

출원일자 2023.11.16
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(11369)
출원번호 10-2023-0158946 (접수번호 1-1-2023-1269154-18)
(DAS접근코드5D68)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 충현(9-2010-100021-9)
발명자성명 이상영 오경석 한동엽 김상우
발명의명칭 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법

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】 11369

【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】 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법

【발명의 영문명칭】 SOLVENT-FREE POLYMER-BASED SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION AND PREPARATION METHOD OF THE SAME

【발명자】

【성명】 이상영

【성명의 영문표기】 LEE, Sang-Young

【주민등록번호】 681215-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 207호
(신촌동)

【발명자】

【성명】	오경석
【성명의 영문표기】	OH, Kyeong-Seok
【주민등록번호】	941202-1XXXXXX
【우편번호】	03722
【주소】	서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 406호 (신촌동)
【발명자】	
【성명】	한동엽
【성명의 영문표기】	HAN, Dong-Yeob
【주민등록번호】	950914-1XXXXXX
【우편번호】	03722
【주소】	서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 402호 (신촌동)
【발명자】	
【성명】	김상우
【성명의 영문표기】	KIM, Sang-Woo
【주민등록번호】	900409-1XXXXXX
【우편번호】	03722
【주소】	서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 414호 (신촌동)
【출원언어】	국어
【심사청구】	청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711191401
【과제번호】 2021R1A2B5B03001615
【부처명】 과학기술정보통신부
【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단
【연구사업명】 중견연구자지원사업
【연구과제명】 단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템
【기여율】 1/2
【과제수행기관명】 연세대학교 산학협력단
【연구기간】 2023. 03. 01 ~ 2024. 02. 29

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711186981
【과제번호】 2018M3D1A1058744
【부처명】 과학기술정보통신부
【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단
【연구사업명】 미래소재디스커버리지원
【연구과제명】 초이온 전도체의 고체 전해질 적용 연구
【기여율】 1/2
【과제수행기관명】 연세대학교 산학협력단
【연구기간】 2023. 01. 16 ~ 2024. 01. 15

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 총현 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	37 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	16 항	982,000 원
【합계】	1,028,000원	
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]	
【감면후 수수료】	514,000 원	

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

무용매 고분자계 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법 {SOLVENT-FREE POLYMER-BASED SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION AND PREPARATION METHOD OF THE SAME}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자 장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 특히, 금속-산소, 금속-공기, 기타 금속과 기체 혼합물에 의해 구성되는 이차전지, 및 전고체 전지는 예를 들어 상기 금속으로 사용되는 리튬 등의 낮은 원자 번호에 기인한 원자 밀도와 높은 환원 능력에 의하여 기존 전지보다 3 배에서 5 배 가량 높은 이론 비 (比)에 에너지를 가질 수 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

【0003】 리튬 이차 전지나 슈퍼커패시터와 같은 이차전지는 양극 및 음극과 상기 음극과 상기 양극을 구획하고, 이온이 전도되는 전해질을 포함한다. 상기 전해질의 종류로는 액체 전해질과 고체 전해질이 있다.

【0004】 액체 전해질은 전해질 내에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있어 이온 전도성이 높은 장점이 있다. 그러나 액체 전해질은 주입 (Injection) 및 젖음 (Wetting) 공정이 필수적이어서, 공정 시간이 과도하게 증가한다. 또한, 액체 전해질은 이차전지의 내압 상승을 일으키고 누액의 위험성이 있으며, 변형이나 외부 충격으로 분리막이 훼손되면 단락이 발생하고, 더 나아가서는 과열 또는 폭발 등의 위험으로 이어질 수 있다.

【0005】 이에 대한 대안으로 액체 전해질을 고체 전해질로 대체한 전고체 이차전지 (All-Solid-State Battery)에 대한 기술개발이 진행되고 있으며, 이러한 고체 전해질은 주로 고분자를 주성분으로 하는 고분자 전해질을 사용하고 있다. 고분자를 기반으로 하는 고체 전해질은 전지의 안전성이 증대되고, 전해액의 누출을 방지할 수 있어 전지의 신뢰성이 향상되며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있다. 그러나, 고분자 전해질은 고분자의 결정성 및 복잡한 분자사슬에 의한 이온의 이동에 제한이 있어 이온 전도도가 낮아 저온에서 출력 특성이 저하된다. 또한, 고체 전해질이 액상 전해질에 비해 활물질과의 표면 밀착성이 떨어져 계면 저항이 증가되며, 전극 활물질과 비접촉 상태로 고체 전해질에 분포되어 있어 투입된 도전재양에 비해 출력 특성이나 용량 특성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 경제적인 면에서도 소재 비용이 고가이고, 고온 및 고압 공정이 필수적이어서 비용이 높다는 한계가 존재한다. 특히, 고분자 전해질 중 PEO와 같은 고분자 기반 고체 전해질에서는 집전체와의 약한 분자 간 상호작용에 의하여 낮은 접착성을 가지기에 바인더가 필수로 사용되어야 했으며, 바인더의 투입으로 인해 전지의 에너지 특성이 저하

되었다.

【0006】 이에 안정성이 보장되면서도 우수한 전기화학적 특성을 갖고, 간단한 공정으로 제조될 수 있는 고분자 전해질에 대한 기술개발이 시급한 실정이다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0007】 (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국등록특허 제10-2567762호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0008】 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명은 액상 모노머; 및 리튬염;을 포함하고, 상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 포함되는 것인 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0009】 또한, 본 발명은 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 가교하여 제조된 고분자 전해질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0010】 또한, 본 발명은 (A) 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계; 및 (B) 상기 고분자 전해질 조성물을 가교시키는 단계;를 포함하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

【0011】 본 발명의 일 측면은 액상 모노머; 및 리튬염;을 포함하고, 상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 포함되는 것인 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 제공한다.

【0012】 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염은 120 내지 350 중량부일 수 있다.

【0013】 상기 액상 모노머는 카보닐기, 아민기, 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 모노머 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

【0014】 상기 리튬염은 LiBOB, LiFOB, LiDFBP, Li(CF₃SO₂)₂, Li(CF₃SO₂)₂CH, Li(CF₃SO₂)₃C, LiCF₃(CF₂)₇SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CF₂SO₃, LiTFO, LiClO₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiPF₆, Li(CF₃)₂PF₄, Li(CF₃)₃PF₃, Li(CF₃)₄PF₂, Li(CF₃)₅PF, Li(CF₃)₆P, LiCTFSI (LiN(C₂F₄S₂O₄)), LiBETI (LiC₄N₄O₄F₁₀S₂), LiFSI (LiNO₄F₂S₂) 및 LiTFSI (LiC₂N₄O₄F₆S₂)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0015】 상기 액상 모노머 및 상기 리튬염의 조합 (액상 모노머, 리튬염)은 (비스페놀 A, LiBETI), (비스페놀 F, LiFSI), (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI), (노볼락 (Novolak), LiFSI), (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), LiBETI) 및 (아크릴산, LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0016】 본 발명의 다른 측면은 상기 고분자 전해질 조성물을 가교하여 제조된 고분자 전해질을 제공한다.

【0017】 본 발명의 또다른 측면은 (A) 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계; 및 (B) 상기 고분자 전해질 조성물을 가교시키는 단계;를 포함하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

【0018】 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염은 120 내지 350 중량부일 수 있다.

【0019】 상기 액상 모노머는 카보닐기, 아민기, 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함하는 것일 수 있다.

【0020】 상기 리튬염은 LiBOB, LiFOB, LiDFBP, Li(CF₃SO₂)₂, Li(CF₃SO₂)₂CH, Li(CF₃SO₂)₃C, LiCF₃(CF₂)₇SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CF₂SO₃, LiTFO, LiClO₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiPF₆, Li(CF₃)₂PF₄, Li(CF₃)₃PF₃, Li(CF₃)₄PF₂, Li(CF₃)₅PF, Li(CF₃)₆P, LiCTFSI (LiN(C₂F₄S₂O₄)), LiBETI (LiC₄N₄O₄F₁₀S₂), LiFSI (LiNO₄F₂S₂) 및 LiTFSI (LiC₂N₄O₄F₆S₂)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0021】 상기 액상 모노머 및 상기 리튬염의 조합 (액상 모노머, 리튬염)은 (비스페놀 A, LiBETI), (비스페놀 F, LiFSI), (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI), (노볼락 (Novolac), LiFSI), (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), LiTFSI),

polyol), Li BETI) 및 (아크릴산, Li TFSI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

【0022】 상기 가교는 열처리 또는 UV 조사에 의해 수행되는 것일 수 있다.

【0023】 상기 가교는 50 내지 90 °C에서 0.8 내지 4 시간 동안 열처리하여 수행되는 것일 수 있다.

【0024】 상기 가교는 UV를 0.5 내지 6 분 동안 조사하여 수행되는 것일 수 있다.

【0025】 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물은 광 개시제를 더 포함하고, 상기 광 개시제는 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논 (2-hydroxy-2-methyl propiophenone, HMPP), 2,4,6-트라이메틸 벤조일 다이페닐 포스핀 (2,4,6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine, TP0) 및 벤질디메틸케탈 (benzyl dimethyl ketal, BDK)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

【0026】 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물은 상기 액상 모노머 및 상기 리튬염의 합 100 중량부에 대하여 광 개시제를 1.3 내지 2 중량부로 더 포함하는 것일 수 있다.

【발명의 효과】

【0027】 본 발명에 따른 고분자 전해질 조성물은 공정 용매 없이도 우수한 분산성을 나타낼 수 있고, 용매가 잔존하여 발생하는 문제점을 해결할 수 있다.

【0028】 또한, 본 발명의 고분자 전해질 조성물은 고농도 전해질 특성으로 인해 높은 산화안정성을 나타낼 수 있고, 넓은 전위창 특성을 나타낼 수 있다.

【0029】 또한, 본 발명의 고분자 전해질은 강한 분자간 상호작용으로 인해 집전체와 높은 접착성을 나타낼 수 있다.

【0030】 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】

【0031】 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 제조방법 및 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 전극을 간단하게 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 (1/2), 비교예 1 (4/1), 비교예 2 (2/1) 및 비교예 3 (1/1)에서 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도 및 활성화 에너지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 (MIS, 1/2), 비교예 1 (4/1), 비교예 2 (2/1), 비교예 3 (1/1), 비교예 4 (PIS)에서 제조된 고분자 전해질 및 전극과 PEO, PVdF 및 PAA 및 이를 이용한 전극의 산화안정성 (Oxidation stability) 및 접착력 (Adhesion force) 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 (AA-based MIS) 및 비교예 4 (PAA-based PIS)에

서 제조된 전극과 PEO를 고분자 전해질로 이용한 전극 (PEO-based PIS)의 사이클 수에 따른 비용량 (Specific capacity) 및 쿨롱효율 (Coulombic Efficiency)을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 5에서 제조된 전극의 전기화학적 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0032】 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

【0033】 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 본 명세서 상에서 언급한 "포함한다", "갖는다", "이루어진다" 등이 사용되는 경우 "~만"이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의

다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

【0034】 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다.

【0035】 전술한 바와 같이 액체 전해질은 내압 상승 및 누액의 위험성이 있어, 변형이나 외부 충격으로 분리막이 훼손되면 단락이 발생하고, 더 나아가서는 과열 또는 폭발 등의 위험이 있었다. 이에 대한 대안으로 고체 전해질이 개발되었으나, 고체 전해질은 이온 전도도가 낮고, 계면 저항이 높아 출력 및 용량 특성이 저하되었으며, 제조 공정 측면에 있어서 경제성이 낮았다.

【0036】 이에 본 발명에서는 액상 모노머; 및 리튬염;을 포함하되, 상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 포함되도록 하고, 용매를 사용하지 않는 고분자 전해질 조성물을 제공하여 액체 전해질에서 나타나는 안정성 문제가 전혀 발생하지 않으면서도 이온 전도도 및 전기화학적 특성을 향상시키고 제조 공정 측면에서도 비용 및 시간을 절감하게 하였다.

【0037】 보다 구체적으로, 본 발명의 일 측면은 액상 모노머; 및 리튬염;을 포함하고, 상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 포함되는 것인 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 제공한다.

【0038】 본 발명에 따른 고분자 전해질 조성물은 액상 모노머와 리튬염을 포함하고, 상기 리튬염이 상기 액상 모노머보다 과량이며, 무용매인 것을 모두 만족하는 것을 특징으로 하여 넓은 전위창 특성과 함께 우수한 산화안정성을 나타낼 수 있다. 만약 본 발명의 상기 기술적 특징 중 어느 하나라도 만족하지 않는 경우 산화 안정성이 저하되고, 전위창 범위가 좁아 고전압에서 장기간 구동 시 분해되는 현상이 발생하여 고분자 전해질로 사용되기 부적합할 수 있다.

【0039】 특히, 본 발명의 고분자 전해질 조성물은 무용매인 것을 특징으로 하여, 용매를 사용하는 액체 전해질에서 요구되는 주입 (Injection) 및 젖음 (Wetting) 공정을 생략하여 공정 경제성을 증가시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 용매를 사용하지 않음에도 고분산성을 나타내고 고분자 전해질을 제조한 후에도 잔존 용매가 없기 때문에 전극에 사용되어도 부반응이나 전극재의 구조적 붕괴가 전혀 발생하지 않는다는 이점이 존재한다.

【0040】 상기 액상 모노머는 상압에서 녹는점 (M.P)이 상온 이상인 모노머를 의미하며, 액상 모노머를 사용함으로써, 무용매 고분자 전해질 조성물로 제조가 가능하며, 무용매임에도 고분자 전해질 조성물 내부 및 전극 내부의 균일성이 증가하여 이온전도도가 현저하게 향상된다.

【0041】 또한, 본 발명의 고분자 전해질 조성물은 상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 포함되는 것을 특징으로 하는데, 이때 과량이란 상기 액상 모노머에 비하여 상기 리튬염이 더 큰 중량으로 포함됨을 의미한다.

【0042】 보다 구체적으로, 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬

염은 120 내지 350 중량부, 바람직하게는 130 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 150 내지 250 중량부, 가장 바람직하게는 180 내지 220 중량부로 포함될 수 있다.

【0043】 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염의 중량비가 상기 하한치 미만이면, 이를 이용한 고분자 전해질의 전위창이 충분히 넓지 않아 고전압 구동 시 높은 효율을 기대하기 어려울 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 리튬 염 해리가 되지 않아 전해질로서의 역할이 어렵고, 접착력이 급격하게 저하될 수 있다.

【0044】 상기 액상 모노머는 카보닐기, 아민기, 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있고, 바람직하게는 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 아크릴레이트 계열 내 카복실기를 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 상기 액상 모노머는 아크릴산 (Acrylic acid)일 수 있다.

【0045】 에폭시기를 포함하는 액상 모노머의 구체적인 예로는 비스페놀 A, 비스페놀 F, Novalac 및 글리시딜 아민 (Glycidyl Amine)을 들 수 있다.

【0046】 페놀기를 포함하는 액상 모노머의 구체적인 예로는 노볼락 (Novolac), 레졸 (Resol)을 들 수 있다.

【0047】 우레탄기를 포함하는 액상 모노머의 구체적인 예로는 폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), 폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), 이소시아네이

트 (Isocyanate)를 들 수 있다.

【0048】 아크릴레이트기를 포함하는 액상 모노머의 구체적인 예로는 메틸메타아크릴레이트 (Methyl methacrylate), 아크릴로 나이트릴 (Acrylonitrile) 및 아크릴산 (Acrylic acid)을 들 수 있다.

【0049】 상기 액상 모노머가 아크릴레이트기를 포함하는 경우 -OH기 존재로 인한 모노머 간 수소결합으로 인해 물성 변화가 적어 내구적 안정성이 더욱 우수하고, 밀도가 낮아 경량화가 가능하며, 가공성이 증가하여 다양한 형태의 제작이 용이하다. 더욱이 재활용이 가능하며 친환경 물질이라는 이점도 존재한다. 특히, 상기 액상 모노머가 아크릴산 (Acrylic acid)일 경우 장기간 보관 및 온도 변화에 따른 점도 변화가 적어 더욱 우수한 안정성을 나타낸다는 점에서 더욱 바람직하다.

【0050】 상기 액상 모노머가 우레탄기를 포함하는 경우 강한 응집력을 가져 우수한 내구성을 가지는 점에서 바람직하다.

【0051】 상기 액상 모노머가 페놀기를 포함하는 액상 모노머인 경우 장시간 고온에서 사용해도 강도의 유지율이 크고 우수한 난연성을 갖는 점에서 바람직하다.

【0052】 상기 리튬염은 LiBOB, LiFOB, LiDFBP, Li(CF₃SO₂)₂, Li(CF₃SO₂)₂CH, Li(CF₃SO₂)₃C, LiCF₃(CF₂)₇SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CF₂SO₃, LiTFO, LiClO₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiPF₆, Li(CF₃)₂PF₄, Li(CF₃)₃PF₃, Li(CF₃)₄PF₂, Li(CF₃)₅PF, Li(CF₃)₆P, LiCTFSI (LiN(C₂F₄S₂O₄)), LiBETI (LiC₄N₄O₄F₁₀S₂), LiFSI (LiN₂O₄F₂S₂) 및 LiTFSI (LiC₂N₂O₄F₆S₂)로 이

루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0053】 상기 리튬염이 LiBOB , LiFOB , 및 LiDFBP 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 안정적인 리튬전탈착을 유도하는 SEI 계면 형성이 더욱 견고하게 형성되어, 고전압 조건에서도 상기 계면이 생성 초기 형상대로 유지된다는 점에서 바람직하다.

【0054】 상기 리튬염이 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3$, LiCF_3SO_3 및 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 화학적 안전성이 높아 부반응이 방지된다는 점에서 바람직하다.

【0055】 상기 리튬염이 LiTfO , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_5\text{PF}$ 및 $\text{Li}(\text{CF}_3)_6\text{P}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 반복적으로 온도를 급격하게 변화시켜도 우수한 리튬 해리 성능을 나타낸다는 점에서 바람직하다.

【0056】 상기 리튬염이 LiCTFSI ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}_4)$), LiBETI ($\text{LiC}_4\text{N}_4\text{F}_{10}\text{S}_2$), LiFSI ($\text{LiN}_4\text{F}_2\text{S}_2$) 및 LiTFSI ($\text{LiC}_2\text{N}_4\text{F}_6\text{S}_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 경우, 음이온 전하가 delocalized 되어있어 리튬염 해리가 더욱 유도되어 이온전도도 특성이 개선되고, LIF 기반의 안정한 SEI 계면 형성이 유도된다. 뿐만 아니라, 상기 액상 모노머가 아크릴레이트기를 포함하는 모노머인 경우 아크릴레이트 OH와 리튬염의 F가 수소결합을 형성하여, 리튬 이온의 해리가 현저하게 촉진된다는 점에서 바람직하다.

【0057】 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합 (액상 모노머, 리튬염)은 (비스페놀 A, Li BETI), (비스페놀 F, LiFSI), (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI), (노볼락 (Novolak), LiFSI), (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), Li BETI) 및 (아크릴산, LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

【0058】 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합이 (비스페놀 A, Li BETI)일 때, 이를 포함하는 이차전지를 고전압에서 장기간 충방전한 후에 전극 활물질 계면층 두께 증가율을 현저하게 감소시킬 수 있다.

【0059】 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합이 (비스페놀 F, LiFSI)일 때, 이를 포함하는 이차전지를 고전압에서 장기간 충방전 후에도 기계적 물성이 초기에 비하여 전혀 저하되지 않을 수 있다.

【0060】 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합이 (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI)일 때, 이를 포함하는 이차전지를 장기간 충방전한 후에도 활물질이 집전체로부터 탈리되는 현상이 전혀 발생하지 않을 수 있다.

【0061】 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합이 (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), Li BETI)일 때, 이를 포함하는 이차전지를 장기간 충방전 이후에도 전극 활물질 내 크랙이 발생하지 않을 수 있다.

【0062】 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합이 (아크릴산, LiTFSI)일 때, 이를 이용하여 두꺼운 두께의 전극을 제조하여 이차전지에 활용하더라도, 이온

네트워크가 잘 형성되어 있어 상기 전극을 포함하는 이차전지의 용량 발현 감소량이 완화될 수 있다.

【0063】 본 발명의 다른 측면은 상기 고분자 전해질 조성물을 가교하여 제조된 고분자 전해질을 제공한다.

【0064】 상기 가교는 열처리 또는 UV 조사에 의해 수행되는 것일 수 있다.

【0065】 본 발명의 또 다른 측면은 상기 고분자 전해질 조성물; 및 전극 활물질;을 포함하는 전극을 제공한다.

【0066】 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 제조방법 및 모식도를 나타낸 것이다.

【0067】 상기 도 1을 참조하면, 본 발명의 전극은 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물이 강한 분자간 상호작용으로 인해 집전체와 높은 접착성을 기반으로 바인더 특성을 나타내어, 바인더를 포함하지 않는 것을 알 수 있다. 이로 인해 본 발명에 따른 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 이용한 전극은 바인더가 불필요하여 활물질 비율을 높여 고에너지화 특성을 나타낼 수 있으며, 종래의 F-기반의 바인더를 사용하지 않아 친환경 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 전극 내에서 상기 고분자 전해질 조성물이 이온의 통로 역할을 수행함을 알 수 있다.

【0068】 상기 전극 활물질은 LCO (LiCoO_2), NCM111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), NCM622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$), NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$), LMO (LiMn_2O_4) 및 LNMO ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 가장 바람직하게는

NCM811 ($\text{Li Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)를 포함하는 것일 수 있다.

【0069】 상기 전극 슬러리는 도전재를 더 포함할 수 있다.

【0070】 상기 도전재는 상기 도전재는 슈퍼 P (Super P), 슈퍼 C (Super C), 카본 블랙, 케첸 블랙 (Ketjenblack®), 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 퍼니스블랙 및 서머 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상, 가장 바람직하게는 슈퍼 P (Super P)를 포함하는 것일 수 있다.

【0071】 상기 전극 전체 100 중량%에 대하여 상기 무용매 고분자계 고체 전해질은 9 내지 23 중량%, 바람직하게는 12 내지 22 중량%, 더욱 바람직하게는 14 내지 21 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

【0072】 상기 무용매 고분자계 고체 전해질이 상기 하한치 미만의 중량%로 포함되면, 고로딩 전극 제작이 어려울 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과 중량%로 포함되면, 활물질 비율 감소로 에너지 밀도 감소가 될 수 있다.

【0073】 상기 전극은 상기 전극 활물질, 상기 도전재 및 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 70 내지 90 : 1 내지 7 : 9 내지 23 중량비, 바람직하게는 72 내지 87 : 1 내지 6 : 12 내지 22 중량비, 더욱 바람직하게는 74 내지 85 : 1 내지 5 : 14 내지 21 중량비, 가장 바람직하게는 76 내지 83 : 2 내지 4 : 15 내지 20 중량비로 포함할 수 있다.

【0074】 상기 전극 내 상기 전극 활물질, 상기 도전재 및 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물의 중량비가 상기 범위를 만족할 때 고에너지 밀도를 위한

전극 제작이 가능하다는 점에서, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

【0075】 본 발명의 또 다른 측면은 상기 고분자 전해질 조성물을 포함하는 전지를 제공한다.

【0076】 상기 전지는 이차전지일 수 있고, 바람직하게는 상기 이차전지는 리튬 이차 전지일 수 있다.

【0077】 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계; 및 (B) 상기 고분자 전해질 조성물을 가교시키는 단계;를 포함하는 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.

【0078】 (A) 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계

【0079】 상기 (A) 단계는 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계이다.

【0080】 상기 (A) 단계에서 상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 혼합된다.

【0081】 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염은 120 내지 350 중량부, 바람직하게는 130 내지 300 중량부, 더욱 바람직하게는 150 내지 250 중량부, 가장 바람직하게는 180 내지 220 중량부로 혼합될 수 있다.

【0082】상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염의 중량비가 상기 하한치 미만이면, 최종적으로 제조되는 고분자 전해질의 전위창이 충분히 넓지 않아 고전압 구동 시 높은 효율을 기대하기 어려울 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 리튬 염 해리가 되지 않아 전해질로서의 역할을 기대할 수 없다.

【0083】상기 액상 모노머는 카보닐기, 아민기, 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있고, 바람직하게는 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 아크릴레이트 계열 내 카복실기를 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 상기 액상 모노머는 아크릴산 (Acrylic acid)일 수 있다.

【0084】상기 리튬염은 LiBOB , LiFOB , LiDFBP , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$, LiTFO , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_5\text{PF}$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_6\text{P}$, LiCTFSI ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}_4)$), LiBETI ($\text{LiC}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_{10}\text{S}_2$), LiFSI ($\text{LiNO}_4\text{F}_2\text{S}_2$) 및 LiTFSI ($\text{LiC}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0085】본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합 (액상 모노머, 리튬염)은 (비스페놀 A, LiBETI), (비스페놀 F, LiFSI), (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI), (노볼락 (Novolac), LiFSI), (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), LiBETI) 및 (아크릴산, LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

【0086】 (B) 상기 고분자 전해질 조성물을 가교시키는 단계;

【0087】 상기 (B) 단계는 상기 고분자 전해질 조성물을 가교시켜 고분자 전해질을 제조하는 단계이다.

【0088】 상기 가교는 열처리 또는 UV 조사에 의해 수행되는 것일 수 있다.

【0089】 상기 열처리는 50 내지 90 ℃에서 0.8 내지 4 시간 동안, 바람직하게는 55 내지 85 ℃에서 1 내지 3 시간 동안, 더욱 바람직하게는 57 내지 82 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안, 가장 바람직하게는 60 내지 80 ℃에서 1.8 내지 2.3 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

【0090】 상기 열처리 온도 및 시간 중 어느 하나라도 상기 하한치 미만이면, 후막 전극 제작 자체가 어려울 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 전극 내 구성요소의 분해가 발생할 수 있다.

【0091】 상기 UV 조사는 UV를 0.1 내지 6 분, 바람직하게는 0.2 내지 3 분, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 2.5 분, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1.5 분 동안 조사하여 수행되는 것일 수 있다.

【0092】 상기 UV 조사 시간이 상기 하한치 0.1 분 미만이면, 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있고, 상기 상한치 6 분 초과이면, 가교가 완전히 이루어져 더 이상의 가교가 발생하지 않아 비용만을 증가시킬 수 있다.

【0093】 상기 가교가 UV 조사에 의해 수행되는 경우, 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물은 광 개시제를 더 포함할 수 있다.

【0094】상기 광 개시제는 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논 (2-hydroxy-2-methyl propiophenone, HMPP), 2,4,6-트라이메틸 벤조일 다이페닐 포스핀 (2,4,6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine, TPO) 및 벤질디메틸케탈 (benzyl dimethyl ketal, BDK)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

【0095】상기 광 개시제는 상기 액상 모노머 및 상기 리튬염의 합 100 중량부에 대하여 1.3 내지 2 중량부, 바람직하게는 1.5 내지 1.8 중량부, 더욱 바람직하게는 1.6 내지 1.7 중량부, 가장 바람직하게는 1.64 내지 1.68 중량부일 수 있다.

【0096】상기 광 개시제가 상기 액상 모노머 및 상기 리튬염의 합 100 중량부에 대하여 상기 하한치 미만이면, 가교가 충분히 일어나지 않을 수 있고, 상기 상한치 초과이면, 가교가 완전히 이루어져 더 이상의 가교가 발생하지 않아 비용만을 증가시킬 수 있다.

【0097】본 발명의 또 다른 측면은 (I) 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계; (II) 전극 활물질 및 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 및 (III) 상기 전극 슬러리를 가교시켜 전극을 제조하는 단계;를 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다.

【0098】본 발명의 전극의 제조방법에 있어서, 고분자 전해질 조성물에 관한 내용 중 상술한 바와 동일하다고 판단되는 내용은 이하 자세한 설명을 생략하였다.

【0099】상기 전극 활물질은 LCO (LiCoO_2), NCM111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), NCM622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$), NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$), LMO (LiMn_2O_4) 및 LNMO ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 가장 바람직하게는 NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)를 포함하는 것일 수 있다.

【0100】상기 전극 슬러리는 도전재를 더 포함할 수 있다.

【0101】상기 도전재는 상기 도전재는 슈퍼 P (Super P), 슈퍼 C (Super C), 카본 블랙, 케첸 블랙 (Ketjenblack®), 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 퍼니스블랙 및 서머 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상, 가장 바람직하게는 슈퍼 P (Super P)를 포함하는 것일 수 있다.

【0102】상기 전극 슬러리 전체 100 중량%에 대하여 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물은 9 내지 23 중량%, 바람직하게는 12 내지 22 중량%, 더욱 바람직하게는 14 내지 21 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

【0103】상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물이 상기 하한치 미만의 중량%로 포함되면, 고에너지화를 위한 건식 후막 전극 제작이 어려울 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과 중량%로 포함되면, 활물질 비율 감소로 에너지 밀도 저하가 발생 수 있다.

【0104】상기 전극 슬러리는 상기 전극 활물질, 상기 도전재 및 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 70 내지 90 : 1 내지 7 : 9 내지 23 중량비, 바람

직하게는 72 내지 87 : 1 내지 6 : 12 내지 22 중량비, 더욱 바람직하게는 74 내지 85 : 1 내지 5 : 14 내지 21 중량비, 가장 바람직하게는 76 내지 83 : 2 내지 4 : 15 내지 20 중량비로 포함할 수 있다.

【0105】 상기 전극 슬러리는 상기 전극 활물질, 상기 도전재 및 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물의 중량비가 상기 범위를 만족하면, 고에너지화를 위한 건식 후막전극 제작이 가능하다는 점에서, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

【0106】 상기 (Ⅲ)의 가교는 열처리에 의해 수행되는 것일 수 있다.

【0107】 상기 열처리는 50 내지 90 ℃에서 0.8 내지 4 시간 동안, 바람직하게는 55 내지 85 ℃에서 1 내지 3 시간 동안, 더욱 바람직하게는 57 내지 82 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안, 가장 바람직하게는 60 내지 80 ℃에서 1.8 내지 2.2 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

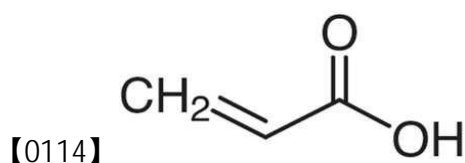
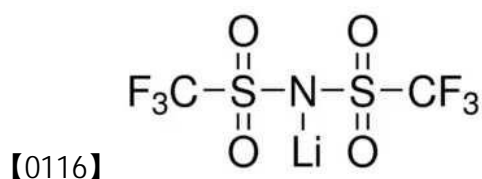
【0108】 상기 (Ⅲ)의 가교가 열처리에 의해 수행될 때 열처리 온도 및 시간 중 어느 하나라도 상기 하한치 미만이면, 후막 전극 제작 자체가 어려울 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 전극 내 구성요소의 분해가 발생할 수 있다.

【0109】 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다.

【0110】 실시예 1 (모노머 + 과량의 리튬염 + 무용매, MIS)

【0111】 고분자 전해질 제조

【0112】 용매를 사용하지 않고, 모노머 (Acrylic acid, 화학식 1) 및 리튬염 (LiTFSI, 리튬 비스 (트리플루오로메탄설포닐)이미드, 화학식 2)을 1 : 2의 중량비로 혼합하고 모노머의 0.05 중량비만큼의 광개시제 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon (HMPP)를 넣어 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 제조하였다. 이후 부직포 면에 용액 상태의 고분자 전해질 조성물을 캐스팅하였다. 그 다음, 상기 부직포 상에 코팅된 고분자 전해질 조성물을 1 분 동안 UV (365 nm, 2000 mW/cm²) 가교를 진행하여 가교 모노머를 중합시켜 고분자 전해질을 제조하였다.

【0113】 [화학식 1]**【0115】 [화학식 2]****【0117】 전극 제조**

【0118】 양극 활물질 (NCM811, LL0) / 도전재 (Super P) / 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 80 : 3 : 17의 중량비로 혼합하여 전극 슬러리 (slurry)를 제조하였다. 그 다음, Al 집전체 위에 상기 전극 슬러리 (slurry)를 캐

스팅하고, 70 °C에서 2 시간 동안 열 가교를 진행하여 전극을 제조하였다.

【0119】 도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 전극을 간단하게 나타낸 모식도이다.

【0120】 상기 도 2를 참조하면, AI 집전체 상에 상기 무용매 고분자계 고체 전해질 (MIS) 조성물을 포함하는 전극이 형성되었다.

【0121】 실시예 2

【0122】 모노머 및 리튬염을 1 : 1.4의 중량비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 분자 전해질 및 전극을 제조하였다.

【0123】 실시예 3

【0124】 모노머 및 리튬염을 1 : 4의 중량비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 분자 전해질 및 전극을 제조하였다.

【0125】 비교예 1 내지 3 (과량의 모노머 + 리튬염 + 무용매)

【0126】 모노머 (Acrylic acid) 및 리튬염 (LiTFSI)을 4:1 (비교예 1), 2:1 (비교예 2) 및 1:1 (비교예 3)으로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 고분자 전해질 및 전극을 제조하였다.

【0127】 비교예 4 (폴리머 + 과량의 리튬염 + 무용매, PIS)

【0128】 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, Acrylic acid 모노머가 아닌 poly-Acrylic acid을 이용하여 고분자 전해질 및 전극을 제조하였다.

【0129】 비교예 5 (모노머 + 과량의 리튬염 + 용매)

【0130】 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 상기 고분자 전해질 조성물 전체 100 중량부에 대하여 용매로 다이메틸폼아마이드 (N,N-Dimethyl formamide, DMF)를 10 중량부를 더 포함시켜 고분자 전해질 및 전극을 제조하였다.

【0131】 실험예 1. 모노머 및 리튬염 혼합비에 따른 리튬이온 전도 성능 평가

【0132】 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도를 평가하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

【0133】 도 3은 본 발명의 실시예 1 (1/2), 비교예 1 (4/1), 비교예 2 (2/1) 및 비교예 3 (1/1)에서 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도 및 활성화 에너지를 나타낸 것이다.

【0134】 상기 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1 (1/2), 비교예 1 (4/1), 비교예 2 (2/1) 및 비교예 3 (1/1)의 이온전도도는 각각 0.158, 0.0552, 0.0711 및 0.0819 mS/cm로 본 발명의 고분자 전해질에서 이온전도도가 현저하게 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 실시예 1 (1/2), 비교예 1 (4/1), 비교예 2 (2/1) 및 비교예 3 (1/1)의 리튬 전도 거동에 대한 활성화 에너지 (Activation energy)는 각각 0.25, 0.32, 0.3 및 0.29 eV로 본 발명의 고분자 전해질에서 리튬 전도 거동이 현저하게 향상되는 것을 알 수 있다.

【0135】 실험예 2. 모노머 및 리튬염 혼합비에 따른 리튬이온 전도 성능 평가

【0136】 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 고분자 전해질 및 전극의 접착력 및 산화 안정성을 평가하여 그 결과를 도 4 및 하기 표 1에 나타내었다.

【0137】 상기 도 4 및 하기 표 1에서 PEO, PVdF 및 PAA는 각각 고분자 전해질로 PEO, PVdF 및 PAA를 사용한 것이다.

【0138】 상기 접착력은 Peel-off test 방법으로 평가하였다.

【0139】 상기 산화 안정성은 Linear sweep voltammetry (LSV) 방법으로 평가하였다.

【0140】 도 4는 본 발명의 실시예 1 (MIS, 1/2), 비교예 1 (4/1), 비교예 2 (2/1), 비교예 3 (1/1), 비교예 4 (PIS)에서 제조된 고분자 전해질 및 전극과 PEO, PVdF 및 PAA 및 이를 이용한 전극의 산화안정성 (Oxidation stability) 및 접착력 (Adhesion force) 평가 결과를 나타낸 것이다.

【0141】 【표 1】

구분	산화안정성 (vs Li/Li ⁺)	접착력 (N cm ⁻¹)
실시예 1 (MIS, 1/2)	5.3	0.53
비교예 1 (4/1)	4.8	0.91
비교예 2 (2/1)	4.95	0.77
비교예 3 (1/1)	5.1	0.55
비교예 4 (PIS)	5	0.33
PEO	4.52	0.29
PVdF	-	0.53
PAA	-	1.63

【0142】 상기 도 4 및 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 고분자 전해질 (MIS, 1/2)이 모노머에 비하여 리튬염이 소량 또는 동량인 비교예 1 내지 4, 모노머가 아니라 폴리머를 사용한 비교예 4, 및 종래의 고분자 전해질로 사용되는 PEO, PVdF 및 PAA에 비하여 우수한 산화안정성을 나타내고, PVdF에 준하는 접착력을 나타내는 것을 알 수 있다.

【0143】 실험예 3. 리튬이온 전도 성능 평가

【0144】 상기 실시예 1 (AA-based MIS) 및 비교예 4 (PAA-based PIS)에서 제조된 전극과 PEO를 고분자 전해질로 이용한 전극 (PEO-based PIS)을 아래와 같은 조건에 따라 전지를 제조하고 이의 전기화학적 특성을 평가하여 도 5에 나타내었다.

【0145】 *Areal mass loading: 40 mg cm^{-2}

【0146】 *MIS = AA/Li TFSI = 1/2 (w/w)

【0147】 *Electrode density: 3.2 g cm^{-3}

【0148】 *NCM811/Super P/MIS = 80/3/17 (w/w/w)

【0149】 *Cut-off voltage: 3.0-4.3 V

【0150】 *Operating temp.: $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

【0151】 도 5는 본 발명의 실시예 1 (AA-based MIS) 및 비교예 4 (PAA-based PIS)에서 제조된 전극과 PEO를 고분자 전해질로 이용한 전극 (PEO-based PIS)의 사이클 수에 따른 비용량 (Specific capacity) 및 쿨롱효율 (Coulombic Efficiency)

을 나타낸 것이다.

【0152】 상기 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 (AA-based MIS)에서 제조된 전극이 비교예 4 (PAA-based PIS) 및 PEO를 고분자 전해질로 이용한 전극 (PEO-based PIS)에 비하여 80 사이클 후에도 비용량이 초기에 비하여 77.4%로 유지되어 용량 유지율 및 사이클 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

【0153】 또한, 본 발명의 실시예 1 (AA-based MIS)에서 제조된 전극이 비교예 4 (PAA-based PIS) 및 PEO를 고분자 전해질로 이용한 전극 (PEO-based PIS)의 80 사이클 후 쿨롱효율은 각각 77.4, 54.5, 및 62.3 %로 본 발명에서 쿨롱효율이 가장 높게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

【0154】 실험예 4. 저장 특성 평가

【0155】 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전극을 상기 실험예 3와 동일한 조건으로 전지를 제조하고, 5.0 mA/cm²의 정전류밀도로 3.0~4.2 V 사이에서 충방전 측정을 하였다. 이때 저장 전 방전 용량 (60 ℃)을 측정하고, 5.0 mA/cm²의 정전류밀도로 4.2 V까지 8 시간 동안 충전하였다. 충전된 시험셀을 80 ℃로 유지되도록 조정된 챔버 내에 20 일간 저장한 후, 5.0 mA/cm²의 정전류밀도로 3.0~4.2 V 사이에서 방전용량 (60 ℃)을 측정하고, 아래 식 (1)과 같이 저장 특성 (%)를 계산한 후, 결과를 표 2에 나타내었다.

【0156】 식 (1): (저장 후 방전 용량)/ (저장 전 방전 용량)*100

【0157】 【표 2】

구분	저장 특성 (%)
실시예 1	98.2%
실시예 2	95.5%
실시예 3	94.2%
비교예 1	89.54%
비교예 2	91.38%
비교예 3	92.37%

【0158】 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 과량의 액상 모노머를 사용한 비교예 1 내지 3에서 실시예 1 내지 3에 비하여 저장 특성이 낮아 안정성이 낮은 것을 알 수 있다.

【0159】 또한, 리튬염을 과량으로 사용한 실시예 1 내지 3에서는 비교예에 비하여 저장 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 특히, 액상 모노머에 대한 리튬염을 중량비율이 1.4 (실시예 2)일 때 보다 2 (실시예 1)일 때 저장 특성이 증가하였지만, 리튬염 중량비율을 4로 더 증가시킨 실시예 3에서는 저장 특성이 오히려 감소하는 것을 통해 리튬염의 함량을 특정 범위로 조절하는 것이 저장 특성을 더욱 향상시키기 위하여 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

【0160】 실험예 5. 전극 두께 변화 평가

【0161】 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 전극을 이용하여 상기 실험예 3와 동일한 조건으로 전지를 제조하고, 60 °C에서 충전심도 (SOC)를 0부터 95%까지 되도록 충전 범위를 정하고, 첫 번째 사이클을 0.1 C, 두 번째 사이클을 0.2 C, 세 번째 사이클부터 30 번째 사이클까지 0.5 C로 충전하였다. 그다음, 초기에 비하여

전극 두께가 변화한 정도를 측정한 후, 백분율로 하기 표 2에 나타내었다.

【0162】 【표 3】

구분	전극 두께 변화 (%)
실시예 1	15.2
실시예 2	14.7
실시예 3	21.6

【0163】 상기 표 3을 참조하면, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 전극은 두께 변화가 작았으나, 상기 실시예 3에서 제조된 전극은 두께 변화가 증가한 것을 알 수 있다.

【0164】 실험예 6. 과충전시 온도 상승률

【0165】 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전극을 이용하여 상기 실험예 3와 동일한 조건으로 전지를 제조하고, 전지 케이스의 외표면에 열전대를 부착하였다. 그 다음, 상기 전지를 25 ℃ 항온조에서 안정화시킨 후, 전지 전압이 5.1 V (과충전 상태)가 될 때까지 정전류 충전했을 때의 전지의 최고 도달 온도를 기록하고, 25 ℃로부터의 온도 상승폭 (℃)을 산출했다. 그 다음, 상기 실시예 1의 전극을 이용한 전지의 온도 상승폭을 기준 (100%)로 하여 산출된 값들을 하기 표 3에 나타내었다.

【0166】 【표 4】

구분	과충전시 온도 상승률 (%)
실시예 1	100
실시예 2	128
실시예 3	98
비교예 1	141
비교예 2	138

비교예 3	135
-------	-----

【0167】 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 과량의 리튬염을 사용한 실시예에서 과량의 모노머를 사용한 비교예 1 내지 3에서 비하여 온도 상승률이 낮은 것을 알 수 있다.

【0168】 또한, 실시예 1 및 실시예 3에서 온도 상승률이 낮아 과충전시 온도 상승을 억제하는 효과가 더 높았으며, 상기 실시예 1 내지 3의 결과를 비교하면, 모노머에 대한 리튬염의 비율이 과량이여도, 구체적인 중량 비율에 따라 온도 상승률에 차이가 있는 것을 알 수 있다.

【0169】 실험예 7

【0170】 상기 실시예 1 및 비교예 5에서 제조된 전극을 이용하여 상기 실험예 3과 동일한 방법으로 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

【0171】 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 5에서 제조된 전극의 전기화학적 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

【0172】 상기 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 전극의 초기용량 197.7 mAh g^{-1} 이고, 비교예 5에서 제조된 전극의 초기용량은 145.2 mAh g^{-1} 으로, 비교예 5에서 제조된 전극의 경우 용량이 현저하게 낮게 발현되었는데, 이는 용매로 사용한 DMF 건조시키는 과정 중에 전극 내에 기공 유발 및 불균일성을 초래하기 때문이다.

【청구범위】

【청구항 1】

액상 모노머; 및 리튬염;을 포함하고,

상기 리튬염은 상기 액상 모노머보다 과량으로 포함되는 것인 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염은 120 내지 350 중량부인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 액상 모노머는 카보닐기, 아민기, 에폭시기, 페놀기, 우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiBOB, LiFOB, LiDFBP, Li(CF₃SO₂)₂, Li(CF₃SO₂)₂CH, Li(CF₃SO₂)₃C, LiCF₃(CF₂)₇SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CF₂SO₃, LiTFO, LiClO₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiPF₆, Li(CF₃)₂PF₄, Li(CF₃)₃PF₃, Li(CF₃)₄PF₂, Li(CF₃)₅PF, Li(CF₃)₆P, LiCTFSI (LiN(C₂F₄S₂O₄)), LiBETI (LiC₄N₄O₄F₁₀S₂), LiFSI (LiNO₄F₂S₂) 및 LiTFSI (LiC₂N₄O₄F₆S₂)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 액상 모노머 및 상기 리튬염의 조합 (액상 모노머, 리튬염)은 (비스페놀 A, LiBETI), (비스페놀 F, LiFSI), (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI), (노볼락 (Novolak), LiFSI), (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), LiBETI) 및 (아크릴산, LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물.

【청구항 6】

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 고분자 전해질 조성물을 가교하여 제조된 고분자 전해질.

【청구항 7】

(A) 액상 모노머 및 과량의 리튬염을 혼합하여 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물을 수득하는 단계; 및

(B) 상기 고분자 전해질 조성물을 가교시키는 단계;를 포함하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 액상 모노머 100 중량부에 대하여 상기 리튬염은 120 내지 350 중량부인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 상기 액상 모노머는 카보닐기, 아민기, 에폭시기, 페놀기,

우레탄기 및 아크릴레이트기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 리튬염은 LiBOB , LiFOB , LiDFBP , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$, LiTFO , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_5\text{PF}$, $\text{Li}(\text{CF}_3)_6\text{P}$, LiCTFSI ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}_4)$), LiBETI ($\text{LiC}_4\text{N}_4\text{F}_{10}\text{S}_2$), LiFSI ($\text{LiNO}_4\text{F}_2\text{S}_2$) 및 LiTFSI ($\text{LiC}_2\text{N}_4\text{F}_6\text{S}_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 11】

제7항에 있어서, 상기 액상 모노머; 및 상기 리튬염;의 조합 (액상 모노머, 리튬염)은 (비스페놀 A, LiBETI), (비스페놀 F, LiFSI), (폴리에스테르 폴리올 (polyester polyol), LiTFSI), (노볼락 (Novolak), LiFSI), (폴리에테르 폴리올 (polyether polyol), LiBETI) 및 (아크릴산, LiTFSI) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 12】

제7항에 있어서, 상기 가교는 열처리 또는 UV 조사에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 13】

제7항에 있어서, 상기 가교는 60 내지 80 ℃에서 1 내지 2 시간 동안 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 14】

제7항에 있어서, 상기 가교는 UV를 0.5 내지 1 분 동안 조사하여 수행되는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 15】

제7항에 있어서,

상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물은 광 개시제를 더 포함하고,

상기 광 개시제는 2-하이드록시-2-메틸프로피오펜논 (2-hydroxy-2-methyl propiophenone, HMPP), 2,4,6-트라이메틸 벤조일 다이페닐 포스핀 (2,4,6-trimethyl benzoyl di phenyl phosphine, TP0) 및 벤질디메틸케탈 (benzyl dimethyl ketal, BDK)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 16】

제7항에 있어서,

상기 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물은 상기 액상 모노머 및 상기 리튬 염의 합 100 중량부에 대하여 광 개시제를 1.3 내지 2 중량부로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자계 고체 전해질의 제조방법.

【요약서】**【요약】**

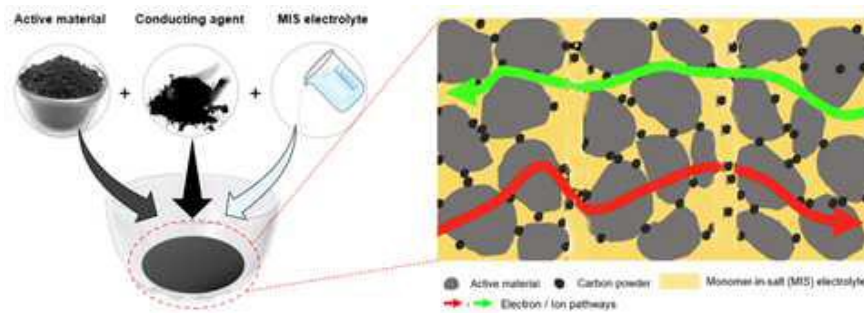
본 발명은 무용매 고분자계 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 고분자 전해질 조성물은 공정 용매 없이도 우수한 분산성을 나타낼 수 있고, 용매가 잔존하여 발생하는 문제점을 해결할 수 있으며, 높은 산화 안정성을 나타낼 수 있다.

【대표도】

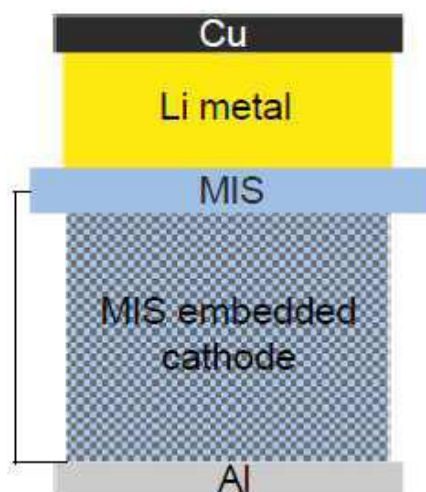
도 3

【도면】

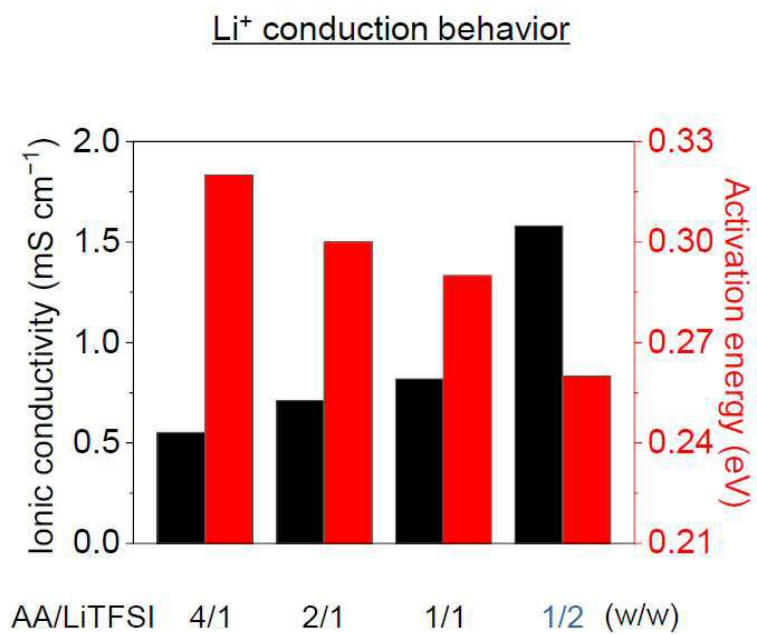
【도 1】



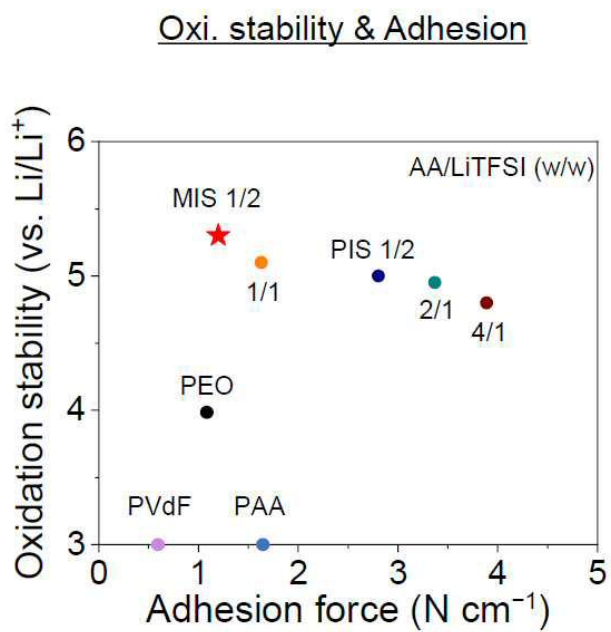
【도 2】



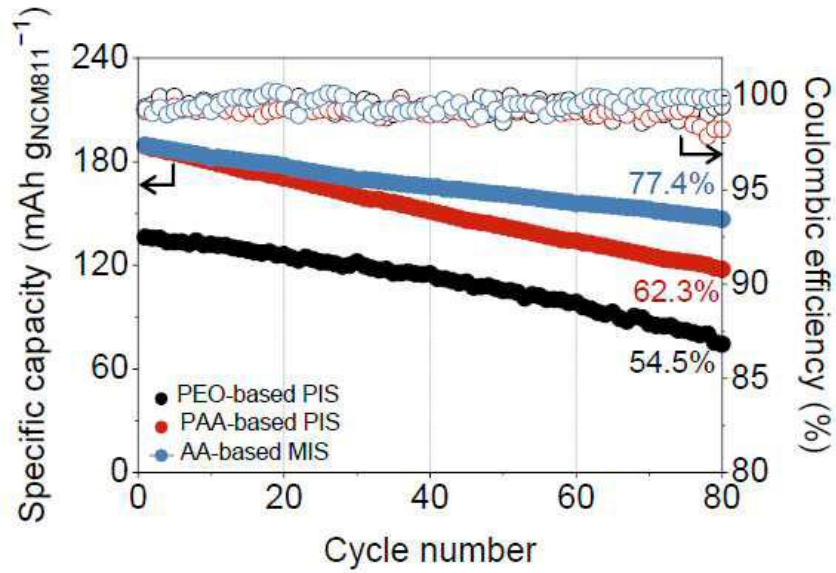
【도 3】



【도 4】



【표 5】



【표 6】

