

출원번호통지서

출원일자 2024.07.12
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(11916)
출원번호 10-2024-0092126 (접수번호 1-1-2024-0756512-62)
(DAS접근코드5C91)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 충현(9-2010-100021-9)
발명자성명 이상영 오경석 리중핑
발명의명칭 복합 전해질 및 이의 제조방법

특허청장

<< 안내 >>

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

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	11916
【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】	복합 전해질 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	COMPOSITE ELECTROLYTE AND ITS PREPARATION METHOD
【발명자】	
【성명】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, Sang-Young
【주민등록번호】	681215-1XXXXXX
【우편번호】	03722
【주소】	서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 207호
【발명자】	
【성명】	오경석

【성명의 영문표기】 OH, Kyeong-Seok
【주민등록번호】 941202-1XXXXXX
【우편번호】 03722
【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 406호
【발명자】
【성명】 리중핑
【성명의 영문표기】 Li Zhongping
【주민등록번호】 900324-5XXXXXX
【우편번호】 03722
【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 206호
【출원언어】 국어
【우선권 주장】
【출원국명】 KR
【출원번호】 10-2023-0091135
【출원일자】 2023. 07. 13
【증명서류】 미첨부
【심사청구】 청구
【공지예외적용대상증명서류의 내용】
【공개형태】 논문발표
【공개일자】 2023. 11. 10
【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】
【과제고유번호】 1711195353

【과제번호】 2021M3H4A1A02099355

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 나노소재기술개발

【연구과제명】 고안전성 고유연 전지를 위한 핵심 소재 개발

【과제수행기관명】 연세대학교 산학협력단

【연구기간】 2023. 03. 01 ~ 2023. 12. 31

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711191401

【과제번호】 2021R1A2B5B03001615

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 중견연구자지원사업

【연구과제명】 (통합Ezbaro)(후속) 단이온전도체 기반 다차원 자유형상전
원 시스템(3/3)(2021. 03. 01~2024. 02. 29)

【과제수행기관명】 연세대학교 산학협력단

【연구기간】 2023. 03. 01 ~ 2024. 02. 29

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 충현

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】	97	면	0	원
【우선권주장료】	1	건	18,000	원
【심사청구료】	26	항	1,492,000	원
【합계】			1,556,000	원
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]			
【감면후 수수료】			787,000	원
【첨부서류】	1. 공지에외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류_1통			

1 : 공지에외적용대상(신규성상실의예외, _출원시의특례)규정을_적용받기_위한_증명
서류

[PDF 파일 첨부](#)

【발명의 설명】**【발명의 명칭】**

복합 전해질 및 이의 제조방법{COMPOSITE ELECTROLYTE AND ITS PREPARATION METHOD}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 복합 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 다가오는 스마트 에너지 시대는 플렉서블/웨어블 전자 장치, 전기 자동차 및 그리드 규모 에너지 저장 장치의 인기로 인해 전기화학적 지속 가능성을 갖춘 고에너지 밀도 배터리에 대한 수요를 창출하였고, 특히 배터리에 사용되는 전해질은 전기화학 반응을 결정하는 데 중요한 역할을 하였다. 상업용 리튬이온 배터리에서는 균형이 잘 잡힌 전기화학적 특성과 흔들리지 않는 메커니즘에 따라 작동하는 전극과의 안정적인 인터페이스로 인해 액체 전해질이 일반적으로 사용된다.

【0003】 고에너지 밀도 배터리에 대한 수요 증가로 인해 리튬 이온 배터리보다 성능이 뛰어나고, 높은 에너지 밀도, 안정성 및 상용성을 갖는 리튬 금속 배터리(고용량 음극과 결합된 Li 금속 양극으로 구성)에 대한 관심이 높아지고 있으나, 이들 배터리는 현재 액체 전해질과의 전기화학적 호환성이 좋지 않은 문제를 겪고 있다. 액체 전해질의 상대 음이온과 용매는 Li 금속 양극과의 경계면에서 불리한 반응을 일으키는 경향이 있어 낮은 쿨롱 효율, 수지상 Li 성장 및 보호층 형성을

초래하기 때문에, 이러한 계면 불안정성은 리튬 금속 배터리의 실제 응용 분야 개발에 있어 여전히 중요한 과제로 남아 있다.

【0004】 이에 대한 대안으로 높은 양이온 수송 계수 및 이온전도도를 갖는 무기물 고체전해질을 이용한 고체 리튬금속전지가 각광을 받고 있으나, 셀 제조 및 구동 과정에서 고온/고압이 요구되고, 전극과의 높은 계면저항, 리튬금속 음극과의 불안정성 등을 나타내었다. 특히, 무기물 고체전해질이 가진 경계면 결함 (Grain boundary defect)으로 인해 빈 공간 (Void)을 통해 덴드라이트가 성장 등의 문제로 상업화에 어려움을 겪고 있다.

【0005】 한편, 고체 Li^+ 도체에 대한 이전 연구는 무기 황화물/산화물 또는 폴리머에 중점을 두었다. 이러한 전통적인 접근 방식 외에도 COF(공유 유기 프레임 워크)를 기반으로 하는 고체 Li^+ 도체에 대한 새로운 개념이 등장하였다. COF는 화학적 다양성을 지닌 다공성 구조로 인해 플랫폼 재료로 선택되었으며, 분자간 정전기 상호 작용 제어를 효과적으로 최대화할 수 있으나, 이러한 유형의 Li^+ 전도체는 COF에 공유 결합된 음이온 부분을 가지며 일반적으로 유리 Li^+ 와 강한 분자간 정전기 상호 작용을 형성하여 Li^+ 수송이 느려져 Li 금속 배터리에 Li^+ 도체를 광범위하게 적용하는 데 심각한 장애가 된다는 한계가 존재하였다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0006】(특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국공개특허 제10-2024-0052644호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0007】본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명은 양이온성 공유 유기 골격 구조체; 양이온성 공중합체; 및 액체 전해질을 포함하는 복합 전해질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0008】또한, 본 발명은 상기 복합 전해질을 포함하는 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0009】또한, 본 발명은 상기 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신 장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0010】또한, 본 발명은 (a) 중합성 단량체, 양이온성 단량체 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 전해질을 수득하는 단계; (b) 상기 겔 전해질 및 양이온성 공유 유기 골격 구조체를 혼합하여 복합 페이스트를 수득하는 단계; 및 (c) 상기 복합 페이스트를 중합시키는 단계;를 포함하는 복합 전해질의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

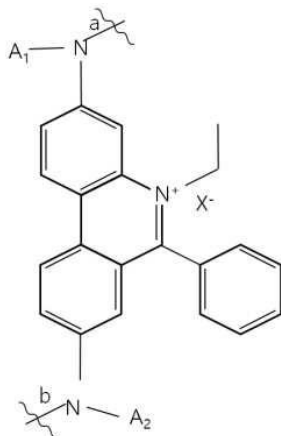
【과제의 해결 수단】

【0011】 본 발명의 일 측면은 양이온성 공유 유기 골격 구조체; 양이온성 공중합체; 및 액체 전해질;을 포함하는 복합 전해질을 제공한다.

【0012】 상기 양이온성 공유 유기 골격체는 ① 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 ② 제2 반복단위를 포함하고, 상기 제1 양이온성 작용기는 피리딘(pyridine) 및 이미다졸(imidazole)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이고, 상기 제1 반복단위는 상기 제1 양이온성 작용기의 짝음이온으로 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$), $-\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (OTf $^-$), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ (BETI $^-$) 및 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

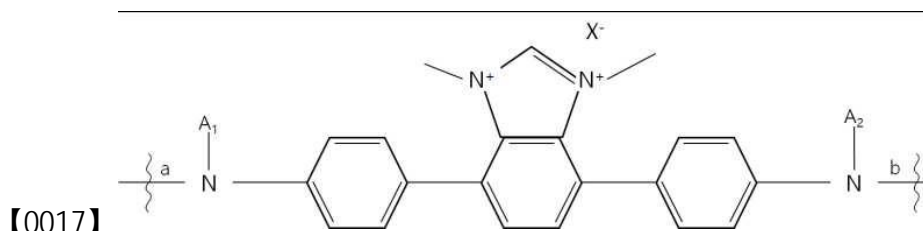
【0013】 상기 양이온성 공유 유기 골격체는 ① 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 ② 제2 반복단위를 포함하고, 상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 것일 수 있다.

【0014】 [화학식 1-1]



【0015】

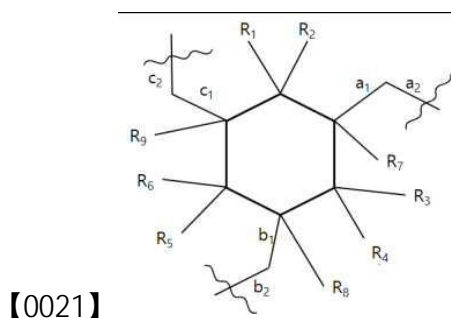
【0016】 [화학식 1-2]



【0018】 (화학식 1-1 내지 1-2에서, 결합 a 및 결합 b는 서로 독립적으로 단일 결합 또는 이중 결합이고, 결합 a가 단일 결합이면, A₁는 수소이고, 결합 a가 이중 결합이면, A₁은 존재하지 않고, 결합 b가 단일 결합이면, A₂는 수소이고, 결합 b가 이중 결합이면, A₂는 존재하지 않고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0019】 상기 제2 반복단위는 하기 화학식 2-1로 표현되는 것일 수 있다.

【0020】 [화학식 2-1]



【0022】 (화학식 2-1에서, 상기 R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₀)를 형성하고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₁)를 형성하고, 상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₂)를 형

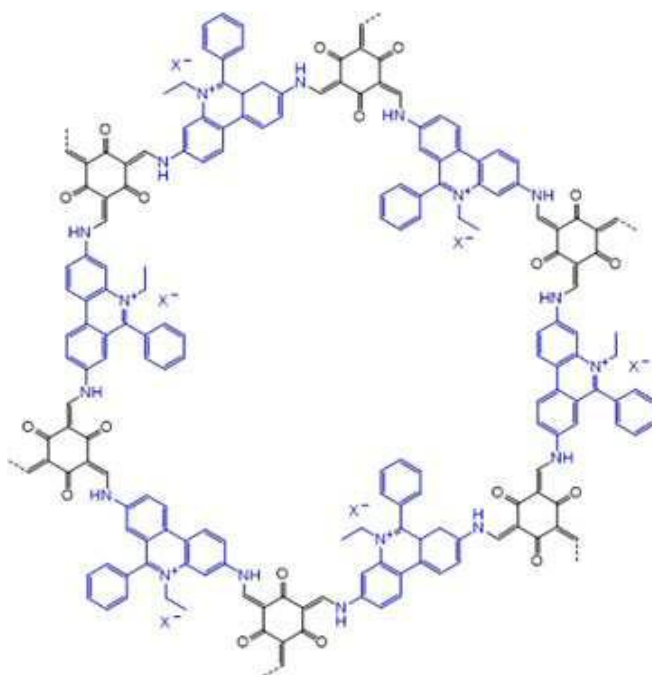
성하고, 상기 R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 결합 a₁ 및 결합 a₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 a₁이 이중결합이면, R₇는 존재하지 않고, 결합 a₂이 이중결합이면, R₇는 수소이고, 결합 b₁ 및 결합 b₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 b₁이 이중결합이면, R₈은 존재하지 않고, 결합 b₂이 이중결합이면, R₈은 수소이고, 결합 c₁ 및 결합 c₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 c₁이 이중결합이면, R₉는 존재하지 않고, 결합 c₂이 이중결합이면, R₉는 수소이다.)

【0023】 상기 양이온성 공유 유기 골격체는 ① 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 ② 제2 반복단위를 포함하고,

【0024】 상기 제2 반복단위는 1,3,5-트리포르밀플로로글루시놀(1,3,5-triformylphloroglucinol), 2,4,6-트리메틸벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-tricarbaldehyde) 및 2,4,6-트리메톡시벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethoxybenzene-1,3,5-tricarbaldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 제2 단량체로부터 유래된 것일 수 있다.

【0025】 상기 양이온성 공유 유기 골격 구조체는 하기 화학식 3-1로 표현되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

【0026】 [화학식 3-1]



【0027】

【0028】 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 공유 유기 골격체의 함량은 5 내지 30 중량부인 것일 수 있다.

【0029】 상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체 및 양이온성 단량체로부터 중합되어 형성된 것이고, 상기 양이온성 공중합체는 상기 중합성 단량체로부터 유래한 제3 반복단위 및 상기 양이온성 단량체로부터 유래한 제4 반복단위를 포함하고, 상기 중합성 단량체는 아크릴기(acrylic group), 아미드기(amide group), 니트릴기(nitrile group), 디아조기(diazo group), 아지드기(azide group), 아크릴레이트기(acrylate group), 아크릴아미드기(Acrylamide group) 및 아크릴로니트릴기(Acrylonitrile group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 중합 가능 작용기를 포함하는 것일 수 있다.

【0030】상기 중합성 단량체는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올프라판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolprpane propoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

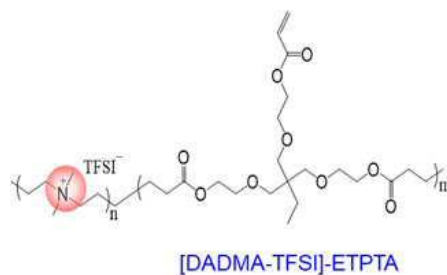
【0031】상기 제3 반복단위 및 상기 제4 반복단위의 몰비는 100 : 100 내지 900인 것일 수 있다.

【0032】상기 양이온성 단량체는 양이온; 및 상기 양이온의 짝음이온으로서 음이온;을 포함하고, 상기 양이온은 포스포늄 양이온, 옥소늄 양이온, 설푸늄 양이온, 플루오로늄 양이온, 클로로늄 양이온, 브로모늄 양이온, 요오도늄 양이온, 셀레오늄 양이온, 텔루로늄 양이온, 아르소늄 양이온, 스티보늄 양이온, 비스무토늄 양이온; 이미늄 양이온, 디아제늄 양이온, 니트로늄 양이온, 디아조늄 양이온, 니트로소늄 양이온, 하이드라조늄 양이온, 디아제늄 양이온, 디아조늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 암모늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 구아니디늄 양이온, 이소우로늄 양이온 및 이소티오우로늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- 및 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0033】 상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄 비스트리플루오로메탄술포이미드(DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMA-Cl), 디알릴디메틸암모늄 브로민(DADMA-Br) 및 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(DADMA-PF₆)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0034】 상기 양이온성 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되는 것일 수 있다.

【0035】 [화학식 4]



【0036】

【0037】 (화학식 4에서, n 은 10,000 내지 500,000의 정수이고, m 은 10,000 내지 500,000의 정수이고, $n+m = 20,000$ 내지 1,000,000의 정수이다.)

【0038】 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 양이온성 공중합체의 함량은 1 내지 25 중량부인 것일 수 있다.

【0039】 상기 양이온성 공중합체 및 상기 액체 전해질은 5 내지 25 : 95 내지 75 중량비로 포함되는 것일 수 있다.

【0040】 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 액체 전해질의 함량은 55 내지 80 중량부인 것일 수 있다.

【0041】 상기 액체 전해질은 용매; 및 리튬염;을 포함하고, 상기 용매는 카보네이트계 화합물, 에테르계(ether) 화합물, 및 플라스틱 결정(plastic crystal)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 리튬염은 LiFSI, LiTFSI, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄B₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (C₂F₅SO₂)₂NLi 및 (CF₃SO₂)₃CLi로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0042】 본 발명의 다른 측면은 상기 복합 전해질을 포함하는 전지를 제공한다.

【0043】 상기 복합 전해질의 두께는 30 내지 200 μ m일 수 있다.

【0044】 본 발명의 또 다른 측면은 상기 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

【0045】 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 중합성 단량체, 양이온성 단량체 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 전해질을 수득하는 단계; (b) 상기 겔 전해질 및 양이온성 공유 유기 골격 구조체를 혼합하여 복합 페이스트를 수득하는 단계; 및 (c) 상기 복합 페이스트를 중합시키는 단계;를 포함하는 복합 전해질의 제조방법을 제공한다.

【0046】 상기 겔 전해질은 개시제를 더 포함하는 것일 수 있다.

【0047】 상기 (c) 단계는 상기 복합 페이스트를 제1 전극 일면에 도포한 후, 중합시켜 금속/전해질 복합체를 수득하는 것일 수 있다.

【0048】 상기 도포는 인쇄 공정을 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

【0049】 상기 인쇄는 슬롯다이 코팅, 바 코팅, 콤마 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 코팅 및 브러시로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.

【0050】 상기 중합은 자외선, 가시광선, 레이저 빔, 방사선 및 전자빔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 광을 이용한 광중합일 수 있다.

【발명의 효과】

【0051】 본 발명에 따른 복합 전해질은 높은 양이온 수송 계수를 확보하여, 음이온과 리튬 금속 간의 부반응 및 리튬 덴드라이트를 억제하여 전지의 장수명과 안전성을 나타낼 수 있다.

【0052】 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】

【0053】 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 전해질(ACSE-TFSI) 및 이를 이용한 Li 금속 풀셀 구성을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 3에서 제조된 양이온성 유기 골격 구조체

(COF)인 1,3,5-트리포밀플로로글루시놀 에티듐([TpEt]X-COF(= Br⁻, OTf⁻, TFSI⁻))의 (a) 화학구조, (b) FT-IR 스펙트럼, (c) PXRD 패턴 및 (d) 77 K에서 측정된 질소 가스 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

도 3은 (a) 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 복합 전해질(ACSE)의 ACSE의 반대 음이온(Br⁻, OTf⁻, TFSI⁻)의 정전기적 전위 매핑 이미지(빨간색과 파란색은 각각 전자가 풍부한 영역과 전자가 부족한 영역을 의미), (b) 실시예 1(ACSE-TFSI), 실시예 2(ACSE-Br) 및 실시예 3(ACSE-OTf)에서 제조된 복합 전해질의 이온 전도상의 반대 음이온 크기에 따른 Li⁺ 전달율(Li⁺ transference number), 실시예 1에서 제조된 복합 전해질(ACSE-TFSI) 및 비교예 1의 액체 전해질의 (c) 활성화 에너지(E_a)(ACSE-TFSI의 빠른 Li⁺ 이동을 강조하기 위해 폴리에틸렌 분리막이 없는 조건에서 Li⁺ 전도성과 액체 전해질의 E_a를 비교) 및 실온에서 Li⁺ 전도성, (d) FT-IR 스펙트럼(PF 진동에 초점) 및 (e) ⁷Li NMR 스펙트럼(삽입된 도는 자립적이고 유연한 ACSE-TFSI 막을 나타냄)을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질 및 비교예 1(Liquid electrolyte)의 액체 전해질을 이용한 Li||Li 대칭 셀의 (a) 전류 밀도 0.1 mA cm⁻² 및 용량 0.5 mAh cm⁻²에서 전압 프로파일, (b) 전기화학적 임피던스 분광학(EIS) 스펙트럼(삽도: 등가 회로 모델) 및 (c) 사이클 이후 Li 금속 애노드의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질 및 비교예 1(Liquid electrolyte)의 액체 전해질을 이용한 Li 금속 풀 셀(N/P 비율 = 1.0)의

(a) 전압 프로파일, (b) 0.5 C 및 실온 조건에서 사이클링 성능, (c) 0.4 mA cm⁻²의 고정 충전 전류 밀도 및 0.4~8.0 mA cm⁻²의 방전 전류 밀도에서 속도 성능 그래프, (d) 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질 및 비교예 1(Liquid electrolyte)의 액체 전해질을 이용한 애노드 프리 셀(LFP 음극||Cu 포일)의 사이클링 성능(삽도: 파우치형 셀)을 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0054】 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.

【0055】 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, 구성요소 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.

【0056】 본 발명의 일 측면은 양이온성 공유 유기 골격 구조체; 양이온성 공중합체; 및 액체 전해질;을 포함하는 복합 전해질을 제공한다.

【0057】 본 발명에 따른 복합 전해질은 양이온성 공유 유기 골격 구조체, 양이온성 공중합체 및 액체 전해질을 모두 포함함으로써, 상기 구성요소 중 어느 하나라도 포함하지 않거나, 양이온성 공중합체가 공중합체가 아닌 단독 중합체 또는 단량체로 존재하는 경우와 달리 양이온 수송 계수 및 이온 전도도를 종래의 고체 전해질 수준으로 우수하게 유지함과 동시에, 계면 저항 및 덴드라이트 형성과 같은 계면 불안정성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

【0058】 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 전해질(ACSE-TFSI) 및 이를 이용한 Li 금속 풀셀 구성을 개략적으로 나타낸 것이다.

【0059】 상기 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 복합 전해질은 양이온성 공유 유기 골격 구조체(COF)와 양이온 공중합체를 음이온 정류(anion-rectifying) 시약으로 통합하고, 상기 시약은 음극과 전해질에 균일하게 분포됨으로써 음이온을 효과적으로 고정하는 이온쌍 화학제어를 기반으로 정전기적 상호작용을 통해 Bulk와 계면 사이의 농도 기울기를 감소시켜 Li^+ 수송을 가속화하여 리튬금속과 음이온 간의 부반응을 억제할 수 있다.

【0060】 양이온성 공유 유기 골격 구조체

【0061】 상기 양이온성 공유 유기 골격체는 양이온성 작용기를 포함하는 공유 유기 골격 구조체를 의미한다.

【0062】 상기 양이온성 공유 유기 골격체는 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 제2 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

【0063】 상기 양이온성 작용기를 갖는 양이온성 공유 유기 골격 구조체는 음이온 정류(즉, 음이온 트랩) 기능을 부여하고, 복합 전해질의 구조적 안정성을 유지함과 동시에 전극과 전해질의 부반응을 감소시키고 계면 안정성을 향상시킬 수 있다.

【0064】 보다 구체적으로, 본 발명의 액체 전해질에서 유래된 반대 음이온은 상기 양이온성 공유 유기 골격체를 통해 양이온 나노채널에 정전기적으로 포획되고, 이온쌍(액체 전해질에서 자유롭게 이동할 수 있는 음이온과 다공성 결정질 구조에 공유 결합된 양이온) 상호 작용을 조정하여 단일 Li^+ 전도가 현저하게 향상될 수 있다.

【0065】 상기 양이온성 작용기는 피리딘(pyridine) 및 이미다졸(imidazole)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 구조를 포함할 수 있다.

【0066】 상기 공유 유기 골격체는 제1 반복단위는 상기 양이온성 작용기의 짝 음이온으로서 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-(\text{TFSI}^-)$, $-\text{OSO}_2\text{CF}_3^-(\text{OTf}^-)$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$

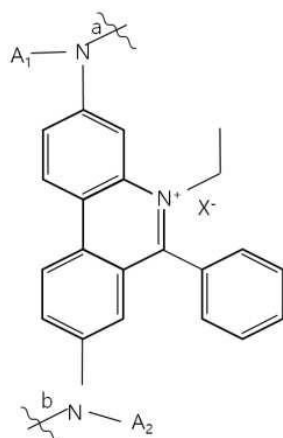
(BETI⁻) 및 (CN)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상, 바람직하게는 브로민(Br⁻), 트리플루오로메틸 술폰일 이미드(TFSI⁻) 및 트라이플레이트(tri flate, OTf, -OSO₂CF₃)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 트리플루오로메틸 술폰일 이미드(TFSI⁻)을 포함할 수 있다.

【0067】 특히, 상기 브로민(Br⁻), 트리플루오로메틸 술폰일 이미드(TFSI⁻) 및 트라이플레이트(tri flate, OTf, -OSO₂CF₃)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상은 전하밀도가 비편재화 되어, 리튬 이온의 해리를 돕고 음이온의 움직임을 억제하여 양이온 수율을 높여주는 효과가 우수하다는 점에서 바람직하고, 트리플루오로메틸 술폰일 이미드(TFSI⁻)은 평균 정전위 값이 낮음과 동시에 크기가 크고 해리가 용이하여 복합 전해질 내 매우 균일하게 분포하여 이온 교환을 촉진하고 음이온의 움직임은 고정하면서 높은 Li⁺ 전달율과 전이수를 나타낼 수 있어 더욱 바람직하다.

【0068】 상기 제1 반복단위는 상술한 상기 양이온성 작용기를 포함하는 반복단위로서, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 에티듐 브로마이드(ethidium bromide, 1-(3,8-di amino-6-phenyl phenanthridin-5-ium-5-yl)ethan-1-ide) 및 4,7-비스(4-아미노페닐)-1,3-디메틸-1H-벤조[d]이미다졸-3-륨(4,7-bis(4-aminophenyl)-1,3-dimethyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 제1 단량체로부터 유래된 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 것일 수 있고, 바람직하게는 하기 화학식 1-1로 표현되는 것일 수 있다.

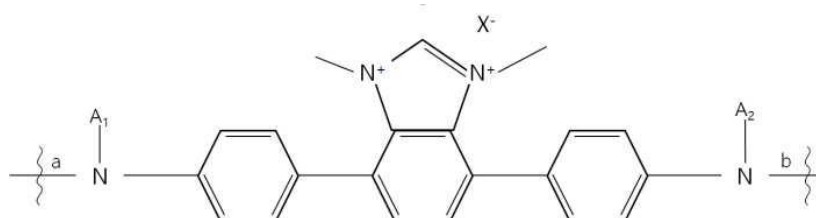
【0069】 특히, 상기 제1 반복단위가 상기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2로 표현되는 것일 때 이를 포함하는 복합 전해질의 전도성 특성이 극대화된다는 점에서 바람직하다.

【0070】 [화학식 1-1]



【0071】

【0072】 [화학식 1-2]

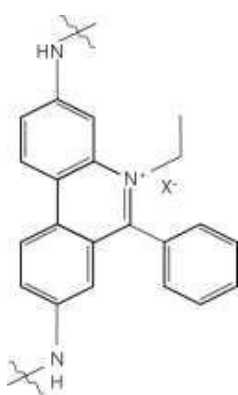


【0073】

【0074】 (화학식 1-1 내지 1-2에서, 결합 a 및 결합 b는 서로 독립적으로 단일 결합 또는 이중 결합이고, 결합 a가 단일 결합이면, A₁는 수소이고, 결합 a가 이중 결합이면, A₁은 존재하지 않고, 결합 b가 단일 결합이면, A₂는 수소이고, 결합 b가 이중 결합이면, A₂는 존재하지 않고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

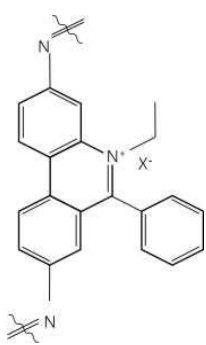
【0075】 상기 제1 반복단위가 상기 화학식 1-1로 표현될 때, 상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-3 및 화학식 1-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 것일 수 있고, 바람직하게는 하기 화학식 1-3으로 표현되는 것일 수 있다.

【0076】 [화학식 1-3]



【0077】

【0078】 [화학식 1-4]

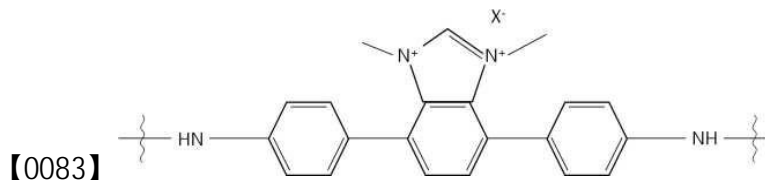


【0079】

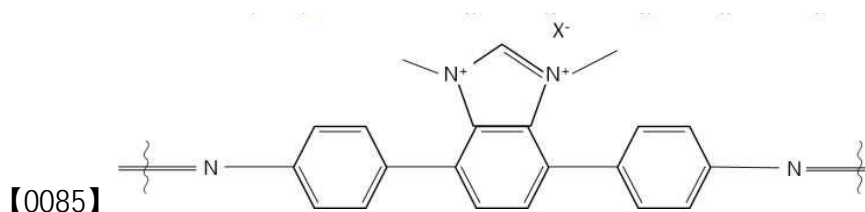
【0080】 (화학식 1-3 및 화학식 1-4에서, X는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0081】 상기 제1 반복단위가 상기 화학식 1-2로 표현될 때, 상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-5 및 화학식 1-6으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 것일 수 있다.

【0082】 [화학식 1-5]



【0084】 [화학식 1-6]

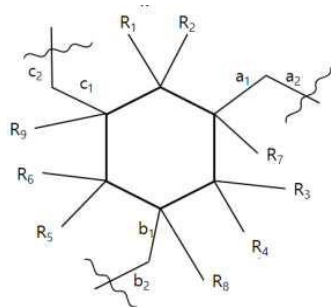


【0086】 (화학식 1-5 및 화학식 1-6에서, X-는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0087】 상기 제2 반복단위는 2차 아민기(-NH-), 이민기(-C=N-), 알킬렌기(-C_nH_{2n}-, n=1~10) 및 아릴기(Aryl)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있고, 바람직하게는 아릴기(Aryl)를 포함할 수 있다.

【0088】 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 반복단위는 1,3,5-트리포르밀플로로글루시놀(1,3,5-tri formyl phl orogl uci nol), 2,4,6-트리메틸벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethyl benzene-1,3,5-tri carbal dehyde) 및 2,4,6-트리메톡시벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-tri methoxybenzene-1,3,5-tri carbal dehyde)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 제2 단량체로부터 유래된 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 2-1로 표현될 수 있다.

【0089】 [화학식 2-1]

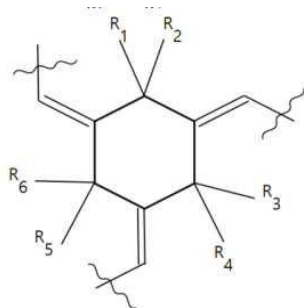


【0090】

【0091】 (화학식 2-1에서, 상기 R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₀)를 형성하고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₁)를 형성하고, 상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₂)를 형성하고, 상기 R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 결합 a₁ 및 결합 a₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 a₁이 이중결합이면, R₇는 존재하지 않고, 결합 a₂이 이중결합이면, R₇는 수소이고, 결합 b₁ 및 결합 b₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 b₁이 이중결합이면, R₈는 존재하지 않고, 결합 b₂이 이중결합이면, R₈은 수소이고, 결합 c₁ 및 결합 c₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 c₁이 이중결합이면, R₉는 존재하지 않고, 결합 c₂이 이중결합이면, R₉는 수소이다.)

【0092】 상기 제2 반복단위가 상기 화학식 2-1로 표현되고, a₁, b₁ 및 c₁ 결합이 모두 이중 결합인 경우 하기 화학식 2-2로 표현되는 것일 수 있다.

【0093】 [화학식 2-2]

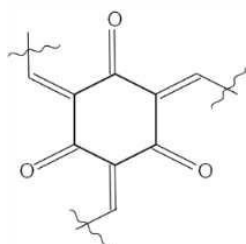


【0094】

【0095】 (화학식 2-2에서, 상기 R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₀)를 형성하고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₁)를 형성하고, 상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₂)를 형성하고, 상기 R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.)

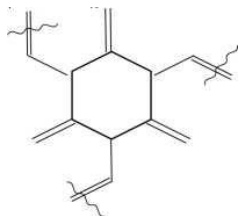
【0096】 상기 제2 반복단위는 보다 구체적으로 하기 화학식 2-3, 화학식 2-4 및 화학식 2-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 것일 수 있고, 바람직하게는 하기 화학식 2-3으로 표현되는 것일 수 있다.

【0097】 [화학식 2-3]



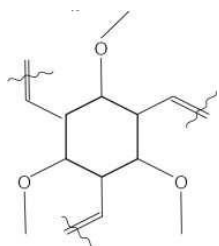
【0098】

【0099】 [화학식 2-4]



【0100】

【0101】 [화학식 2-5]

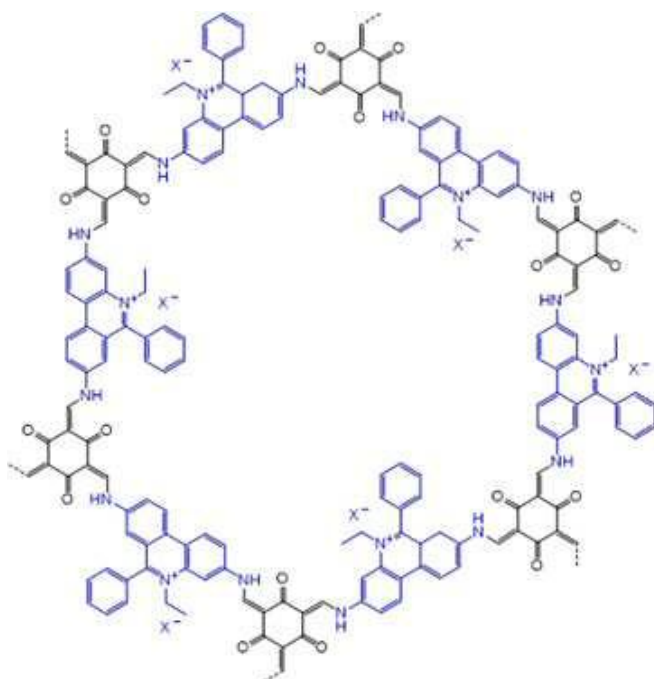


【0102】

【0103】 특히, 상기 제2 반복단위가 상기 화학식 2-3, 화학식 2-4 및 화학식 2-5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현될 때, 양이온 수송 계수가 극대화된다는 점에서 바람직하다.

【0104】 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 공유 유기 골격 구조체는 하기 화학식 3-1, 화학식 3-2, 화학식 3-3, 화학식 3-4, 화학식 3-5 또는 화학식 3-6으로 표현되는 반복단위를 포함하는 것이, 전기화학적 성능 및 구조적 안정성 극대화 측면에서 바람직하다.

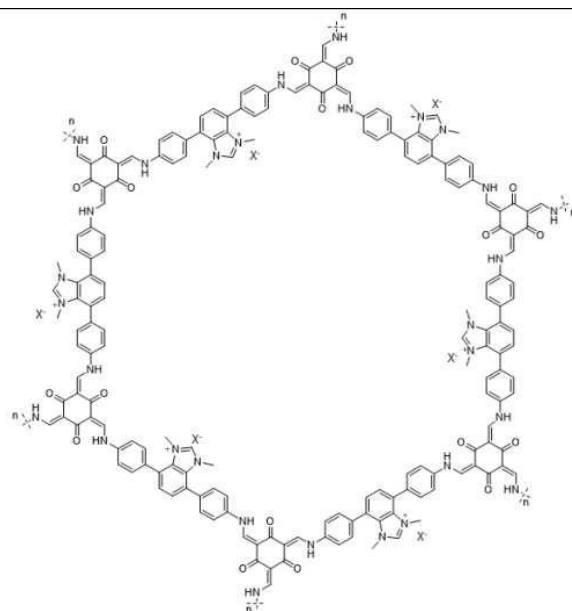
【0105】 [화학식 3-1]



【0106】

【0107】 (화학식 3-1에서, X는 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

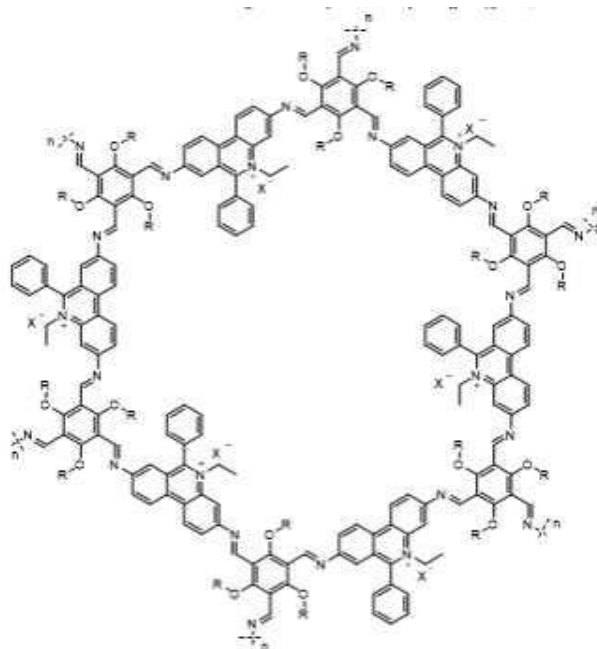
【0108】 [화학식 3-2]



【0109】

【0110】 (화학식 3-3에서, X는 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

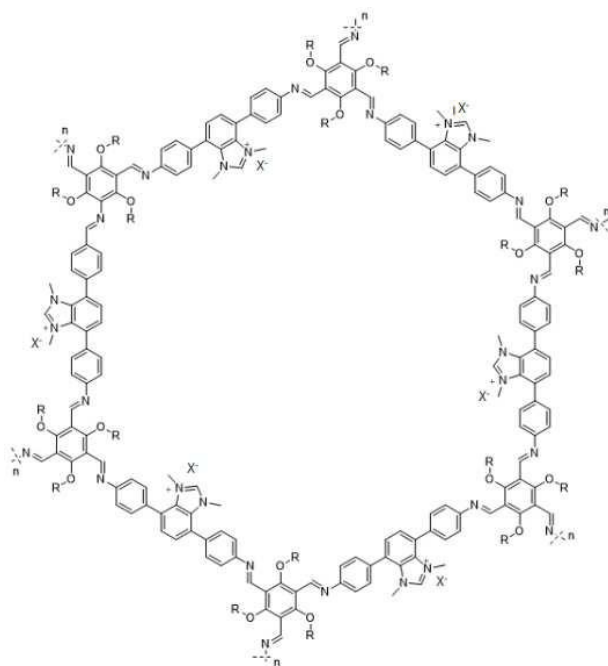
【0111】 [화학식 3-3]



【0112】

【0113】 (화학식 3-3에서, R은 메틸기 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, X는 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

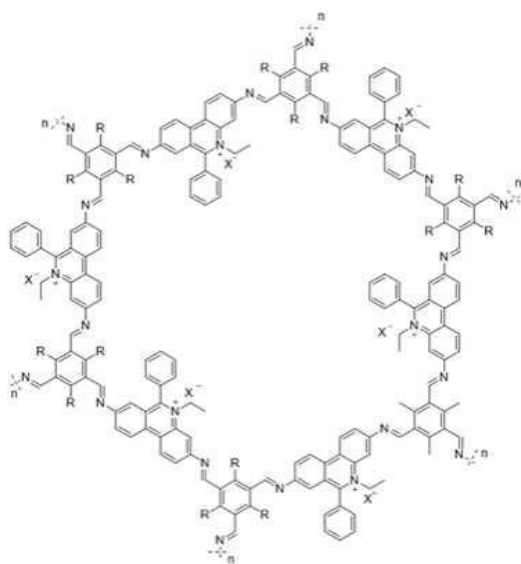
【0114】 [화학식 3-4]



【0115】

【0116】 (화학식 3-4에서, R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃이고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

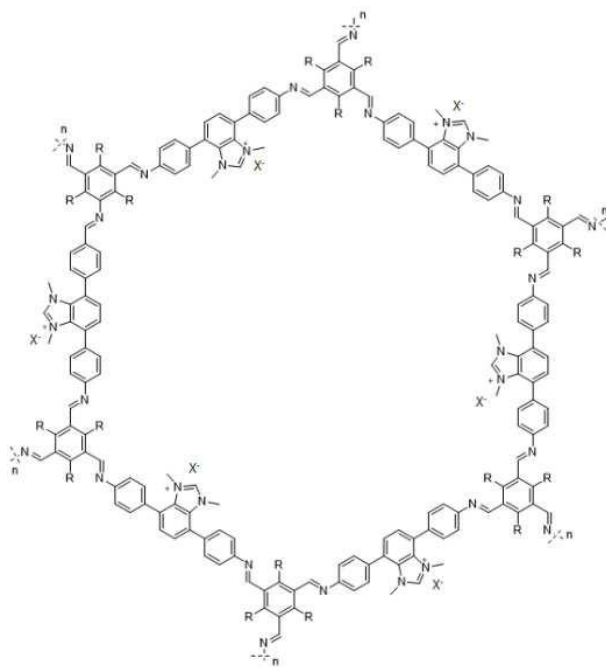
【0117】 [화학식 3-5]



【0118】

【0119】 (화학식 3-5에서, R은 메틸기 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0120】 [화학식 3-6]



【0121】

【0122】 (화학식 3-6에서, R은 메틸기 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0123】 특히, 상기 화학식 3-1로 표현되는 반복단위를 포함하는 공유 유기 골격 구조체를 이용한 본 발명의 복합 전해질은 다른 공유 유기 골격 구조체를 사용한 경우와 달리, 300 회 사이클링 후에도 전극과의 계면에서 어떠한 부반응이나 결함이 발생하지 않아 계면 안정성을 특히 더 우수한 수준으로 개선할 수 있음을 확인하였다.

【0124】상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 공유 유기 골격체의 함량은 5 내지 30, 바람직하게는 7 내지 28, 더욱 바람직하게는 10 내지 25, 가장 바람직하게는 15 내지 23 중량부일 수 있다.

【0125】상기 공유 유기 골격체의 함량이 상기 하한치 미만이면, Li^+ 전도성 및 Li^+ 전이수($t\text{Li}^+$)가 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 자립막 형성이 어려울 수 있다.

【0126】 양이온성 공중합체

【0127】상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체로부터 유래한 제3 반복단위 및 양이온성 단량체로부터 유래한 제4 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

【0128】상기 중합성 단량체는 중합 가능 작용기를 포함하는 화합물을 의미하고, 바람직하게는 중합 가능 작용기를 2개 이상 포함하는 것일 수 있다.

【0129】상기 중합 가능 작용기는 아크릴기(acrylic group), 아미드기(amide group), 니트릴기(nitrile group), 디아조기(diazo group), 아지드기(azide group), 아크릴레이트기(acrylate group), 아크릴아미드기(Acrylamide group) 및 아크릴로니트릴기(Acrylonitrile group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0130】상기 중합 가능 작용기가 광 경화 가능 작용기인 것이 상온 및 상압에서도 공중합체로 중합될 수 있다는 점에서 바람직하다.

【0131】 상기 중합성 단량체는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(tri methyl ol propane ethoxylate tri acrylate), 트리메틸올프라판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트 (tri methyl ol prpane propoxylate tri acrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(tri methyl ol propane tri acrylate), (메트)아크릴산((meth)acrylic acid), 메틸 (메트)아크릴레이트(methyl (meth)acrylate), 에틸 (메트)아크릴레이트(ethyl (meth)acrylate), n-부틸 (메트)아크릴레이트(n-butyl (meth)acrylate), n-헥실 (메트)아크릴레이트(n-hexyl (meth)acrylate), 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르(메트)아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether (meth)acrylate), 폴리(에틸렌글리콜) (메트)아크릴레이트(poly(ethylene glycol) (meth)acrylate), 2-(디메틸아미노)에틸 (메트)아크릴레이트(2-(di methyl ami no)ethyl (meth)acrylate), 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 디알릴 카보네이트(di allyl carbonate), 메틸아크릴아미드(methyl acryl ami de), N-[트리스(3-아크릴아미도프로폭시메틸)-메틸]아크릴아미드)](N-[tri s(3-acryl ami dopropoxymethyl) - methyl]acryl ami de))), 아크릴아미드(acryl ami de), N,N'-1,2-에탄디일비스{N-[2-(아크릴로이아미노)-에틸]아크릴아미드}(N,N' -1,2-ethanedi yl bi s{N-[2-(acryl oyami no)-ethyl]acryl ami de}), 아크릴로니트릴(acryl oni tri le), (2-시아노에틸 아크릴레이트2-cyanoethyl acrylate), 6-디아조-5-옥소-L-노르류신(6-di azo-5-oxo-L-norleucine), 1-디아조-2-나프톨-4-술폰산(1-di azo-2-naphthol -4-sul foni c aci d), 3-아지도-1-프로판아민(3-azi do-1-propanami ne), 1-디아조-2-나프톨-4-술폰

산(1(1-azido-3, 6, 9-trioxaundecan-1-amine)) 및 (2-(도데실티오키아르보노티오킬티오)-2-메틸프로피온산 3-아지도-1-프로판올 에스테르), (2-(Dodecyl thiocarbonothioyl thio)-2-methyl propionic acid 3-azido-1-propanol ester)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올프라판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolprpane propoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA)을 포함할 수 있다.

【0132】 특히, 상기 중합성 단량체가 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올프라판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolprpane propoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 경우, 제조되는 복합 전해질의 기계적 강도가 현저하게 향상되어 반복적인 하중이 가해져도 기계적 강도 저하 현상이 없다는 점에서 바람직하다.

【0133】상기 제3 반복단위 및 상기 제4 반복단위의 몰비는 100 : 100 내지 900, 바람직하게는 100 : 300 내지 700, 가장 바람직하게는 100 : 400 내지 600일 수 있다.

【0134】상기 제3 반복단위 및 상기 제4 반복단위의 몰비를 벗어나도록 상기 제3 반복단위의 몰수가 더 크면, 음이온 고정화 효과가 감소하여 리튬과 음이온의 부반응을 억제하는 효과가 저하될 수 있고, 반대로 상기 제4 반복단위의 몰수가 더 크면, 제조되는 복합 전해질의 구조적 및 기계적 안정성이 저하될 수 있다.

【0135】상기 양이온성 단량체는 양이온;을 포함하는 것일 수 있고, 상기 양이온의 짝음이온으로서 음이온;을 더 포함하는 것일 수 있다.

【0136】상기 양이온은 포스포늄 양이온, 옥소늄 양이온, 설포늄 양이온, 플루오로늄 양이온, 클로로늄 양이온, 브로모늄 양이온, 요오도늄 양이온, 셀레오늄 양이온, 텔루로늄 양이온, 아르소늄 양이온, 스티보늄 양이온, 비스무토늄 양이온; 이미늄 양이온, 디아제늄 양이온, 니트로늄 양이온, 디아조늄 양이온, 니트로소늄 양이온, 하이드라조늄 양이온, 디아제늄 양이온, 디아조늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 암모늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 구아니디늄 양이온, 이소우로늄 양이온 및 이소티오우로늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 암모늄 양이온, 더욱 바람직하게는 4차 암모늄 양이온을 포함하는 것일 수 있다.

【0137】상기 4차 암모늄 양이온은 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라에틸암

모늄 양이온, 테트라프로필암모늄 양이온, 테트라부틸암모늄 양이온, 테트라헵틸암모늄 양이온, 테트라헥실암모늄 양이온, 테트라옥틸암모늄 양이온, 트리에틸메틸암모늄 양이온, 프로필트리메틸암모늄 양이온, 디에틸-2-메톡시에틸메틸암모늄 양이온, 메틸트리옥틸암모늄 양이온, 시클로헥실트리메틸암모늄 양이온, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 양이온, 트리메틸페닐암모늄 양이온, 벤질트리메틸암모늄 양이온, 벤질트리부틸암모늄 양이온, 벤질트리에틸암모늄 양이온, 디메틸디스테아릴암모늄 양이온, 디알릴디메틸암모늄(DADMA) 양이온, 2-메톡시에톡시메틸트리메틸암모늄 양이온, N-메톡시트리메틸암모늄 양이온, N-에톡시트리메틸암모늄 양이온, N-프로폭시트리메틸암모늄 양이온 및 테트라키스(펜타플루오로에틸)암모늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 디알릴디메틸암모늄(DADMA) 양이온일 수 있다.

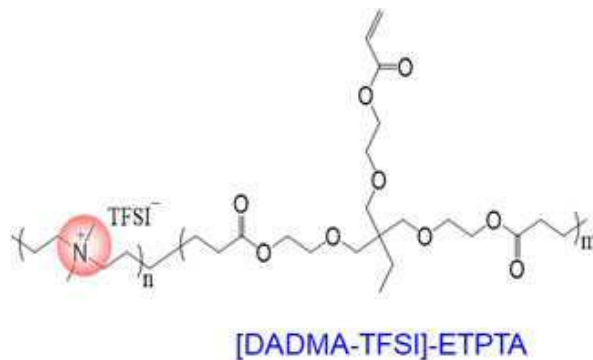
【0138】 상기 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- 및 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Br^- , PF_6^- 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0139】 보다 구체적으로, 상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄 비스 트리플루오로메탄술포이미드(DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMA-Cl), 디알릴디메틸암모늄 브로민(DADMA-Br) 및 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(DADMA- PF_6)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는

것이, 제조되는 복합 전해질의 전기화학적 성능 극대화 측면에서 바람직하다.

【0140】 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 양이온성 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되는 것일 수 있다

【0141】 [화학식 4]



【0142】

【0143】 (화학식 4에서, n 은 10,000 내지 500,000의 정수, m 은 10,000 내지 500,000의 정수, $n+m = 20,000$ 내지 1,000,000의 정수이고, 바람직하게는 n 은 15,000 내지 50,000의 정수이고, m 은 50,000 내지 200,000의 정수이고, $n+m = 65,000$ 내지 250,000의 정수이다.)

【0144】 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 양이온성 공중합체의 함량은 1 내지 25 중량부, 바람직하게는 3 내지 23 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 18 중량부, 가장 바람직하게는 7 내지 15 중량부일 수 있다.

【0145】 상기 양이온성 공중합체의 함량이 상기 하한치 미만이면, 상기 복합 전해질이 전극으로부터 용이하게 박리될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 전극과의 계면 저항이 급격하게 증가할 수 있다.

【0146】액체 전해질

【0147】상기 액체 전해질은 용매; 및 리튬염;을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 난연성 액체 전해질일 수 있다.

【0148】상기 액체 전해질은 상이 양이온성 유기 골격 구조체 상에 선택적으로 함침되어 음이온 조정 능력을 부여하고 이온 나노채널을 통한 리튬이온의 빠른 이동을 가능하게 한다.

【0149】난연성 액체 전해질이란, 불을 붙여도 타지 않는 액체전해질을 의미하며, 보다 구체적으로는 끓는점(BP)이 높고 휘발성이 낮은 용매를 포함한다.

【0150】상기 용매는 카보네이트계 화합물, 에테르계(ether) 화합물, 및 플라스틱 결정(plastic crystal)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0151】상기 플라스틱 결정은 숙시노니트릴(Succinonitrile)일 수 있다.

【0152】상기 카보네이트계 화합물은 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0153】상기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)를 모두 포함할 수 있으며, 상기 4가지 카보네이트 화합물을 모두 포함할 때 이온 전도도를 우수한 수준으로 유지시킴과 동시에, 계면 안정성이 극대화된다는 이점이 존재한다.

【0154】상기 리튬염은 LiFSI , LiTFSI , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_{10}$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0155】상기 리튬염은 상기 액체 전해질 내 0.5 M 내지 1.4 M, 바람직하게는 0.8 M 내지 1.3 M의 농도가 되도록 포함될 수 있다.

【0156】상기 리튬염의 농도가 상기 하한치 미만이면 이온 전도도가 급격하게 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치를 초과하는 경우에는 점도가 높아져 이온 이동도가 감소하여 이온전도도가 감소할 수 있고 비용을 필요 이상으로 증가시킬 수 있다.

【0157】상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 액체 전해질의 함량은 55 내지 80 중량부, 바람직하게는 58 내지 77 중량부, 더욱 바람직하게는 60 내지 75 중량부, 가장 바람직하게는 65 내지 72 중량부일 수 있다.

【0158】상기 액체 전해질의 함량이 상기 하한치 미만이면, 용매 기반의 SEI가 형성되어 전극 금속과의 계면 안정성이 급격하게 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 점도가 높아져 이온 이동에 제한이 생겨 이온전도도가 감소하고, 비용을 과도하게 증가시킬 수 있다.

【0159】상기 복합 전해질 내에서 상기 양이온성 고분자 및 상기 액체 전해질은 겔화되어 겔 폴리머를 형성하고 있을 수 있고, 이를 통해 유연성 및 안정성

특성이 우수한 특징을 가질 수 있다.

【0160】 상기 겔 폴리머는 상기 양이온성 공중합체 및 상기 액체 전해질을 5 내지 25 : 95 내지 75, 바람직하게는 7 내지 23 : 93 내지 77, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 : 90 내지 80, 가장 바람직하게는 13 내지 18 : 87 내지 82 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

【0161】 상기 겔 폴리머에 있어서, 상기 양이온성 공중합체 및 상기 액체 전해질의 중량비를 벗어나도록 상기 양이온성 공중합체가 과량으로 사용되면, 복합 전해질의 유연성이 급격하게 감소될 수 있고, 반대로 상기 액체 전해질이 과량으로 사용되면, 복합 전해질의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

【0162】 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, (1) 상기 공유 유기 골격 구조체는 상기 화학식 3-1로 표현되는 반복단위를 포함하는 것이고, (2) 상기 양이온성 공중합체는 상기 화학식 4로 표현되는 것이고, (3) 상기 액체전해질은 용매로서 상기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)를 모두 포함하는 것일 수 있으며, 본 발명의 복합 전해질이 상술한 (1) 내지 (3)의 구성 요소 조건을 모두 만족하는 경우, 장기간의 사이클링 후에도 이를 이용한 복합 전해질 및 전극의 복합체의 부피 변화가 전혀 발생하지 않아 특히 더 우수함을 확인하였다.

【0163】 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 따르면, (4) 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 공유 유기 골격체의 함량은 15 내지 23 중량부이고, (5) 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 양이온성 공중

합체의 함량은 7 내지 15 중량부이고, (6) 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 액체 전해질의 함량은 65 내지 72 중량부일 수 있으며, 본 발명의 복합 전해질이 상술한 (4) 내지 (6)의 구성 요소 조건을 모두 만족하는 경우, 이를 이용한 전지를 구동할 때, 복합 전해질이 접히거나 찢리는 상황에서 장기간 구동시킬 때에도 발열 현상이 거의 발생하지 않아 특히 더 우수함을 확인하였다.

【0164】 상기 복합 전해질의 두께는 20 내지 200 μm , 바람직하게는 30 내지 100 μm 일 수 있다.

【0165】 상기 복합 전해질의 두께가 상기 하한치 미만이면, 극한 조건에서 리튬 덴드라이트 형성 억제 효과가 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 계면 저항이 급격하게 증가할 수 있다.

【0166】 본 발명의 또 다른 측면은 상기 복합 전해질을 포함하는 전지를 제공한다.

【0167】 상기 전지는 리튬 이온 전지, 리튬 금속 전지 또는 애노드 프리 전지일 수 있다.

【0168】 상기 애노드 프리 전지는 리튬금속이 없는 무음극 양극, 전해질 및 집전체(예를 들면, 구리)로 구성된 전지라고 정의할 수 있다.

【0169】 상기 전지 내에서 상기 복합 전해질 일면에 제1 전극이 형성되고, 타면에 제2 전극이 형성되어 있을 수 있다.

【0170】 본 발명의 또 다른 측면은 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

【0171】 본 발명의 다른 측면은 (a) 중합성 단량체, 양이온성 단량체 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 전해질을 수득하는 단계; (b) 상기 겔 전해질 및 양이온성 공유 유기 골격 구조체를 혼합하여 복합 페이스트를 수득하는 단계; 및 (c) 상기 복합 페이스트를 중합시키는 단계;를 포함하는 복합 전해질의 제조방법을 제공한다

【0172】 (a) 중합성 단량체, 양이온성 단량체 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 전해질을 수득하는 단계

【0173】 상기 (a) 단계는 중합성 단량체, 양이온성 단량체 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 전해질을 수득하는 단계이다.

【0174】 상기 중합성 단량체는 중합 가능 작용기를 포함하는 화합물을 의미하고, 바람직하게는 중합 가능 작용기를 2개 이상 포함하는 것일 수 있다.

【0175】 상기 중합 가능 작용기는 아크릴기(acrylic group), 아미드기(amide group), 니트릴기(nitrile group), 디아조기(diazo group), 아지드기(azide group), 아크릴레이트기(acrylate group), 아크릴아미드기(Acrylamide group) 및 아크릴로니트릴기(Acrylonitrile group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0176】 상기 중합성 단량체는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(tri methyl ol propane ethoxylate tri acrylate), 트리메틸올프라판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트 (tri methyl ol prpane propoxylate tri acrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(tri methyl ol propane tri acrylate), (메트)아크릴산((meth)acrylic acid), 메틸 (메트)아크릴레이트(methyl (meth)acrylate), 에틸 (메트)아크릴레이트(ethyl (meth)acrylate), n-부틸 (메트)아크릴레이트(n-butyl (meth)acrylate), n-헥실 (메트)아크릴레이트(n-hexyl (meth)acrylate), 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르(메트)아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether (meth)acrylate), 폴리(에틸렌글리콜) (메트)아크릴레이트(poly(ethylene glycol) (meth)acrylate), 2-(디메틸아미노)에틸 (메트)아크릴레이트(2-(di methyl ami no)ethyl (meth)acrylate), 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 디알릴 카보네이트(di allyl carbonate), 메틸아크릴아미드(methyl acryl ami de), N-[트리스(3-아크릴아미도프로폭시메틸)-메틸]아크릴아미드)](N-[tri s(3-acryl ami dopropoxymethyl) - methyl]acryl ami de))), 아크릴아미드(acryl ami de), N,N'-1,2-에탄디일비스{N-[2-(아크릴로이아미노)-에틸]아크릴아미드}(N,N'-1,2-ethanedi yl bi s{N-[2-(acryl oyami no)-ethyl]acryl ami de}), 아크릴로니트릴(acryl oni tri le), (2-시아노에틸 아크릴레이트2-cyanoethyl acrylate), 6-디아조-5-옥소-L-노르류신(6-di azo-5-oxo-L-norleucine), 1-디아조-2-나프톨-4-술폰산(1-di azo-2-naphthol -4-sul foni c aci d), 3-아지도-1-프로판아민(3-azi do-1-propanami ne), 1-디아조-2-나프톨-4-술폰

산(1(1-azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amine)) 및 (2-(도데실티오키아르보노티오킬티오)-2-메틸프로피온산 3-아지도-1-프로판올 에스테르), (2-(Dodecyl thiocarbonothioyl thio)-2-methyl propionic acid 3-azido-1-propanol ester)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올프라판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolprpane propoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA)을 포함할 수 있다.

【0177】 상기 양이온성 단량체는 양이온; 및 상기 양이온온의 짝음이온으로서 음이온;을 포함하는 것일 수 있다.

【0178】 상기 양이온은 포스포늄 양이온, 옥소늄 양이온, 설푸늄 양이온, 플루오로늄 양이온, 클로로늄 양이온, 브로모늄 양이온, 요오도늄 양이온, 셀레오늄 양이온, 텔루로늄 양이온, 아르소늄 양이온, 스티보늄 양이온, 비스무토늄 양이온; 이미늄 양이온, 디아제늄 양이온, 니트로늄 양이온, 디아조늄 양이온, 니트로소늄 양이온, 하이드라조늄 양이온, 디아제늄 양이온, 디아조늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 암모늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 구아니디늄 양이온, 이소우로늄 양이온 및

이소티오우로늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 암모늄 양이온을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라에틸암모늄 양이온, 테트라프로필암모늄 양이온, 테트라부틸암모늄 양이온, 테트라헵틸암모늄 양이온, 테트라헥실암모늄 양이온, 테트라옥틸암모늄 양이온, 트리에틸메틸암모늄 양이온, 프로필트리메틸암모늄 양이온, 디에틸-2-메톡시에틸메틸암모늄 양이온, 메틸트리옥틸암모늄 양이온, 시클로헥실트리메틸암모늄 양이온, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 양이온, 트리메틸페닐암모늄 양이온, 벤질트리메틸암모늄 양이온, 벤질트리부틸암모늄 양이온, 벤질트리에틸암모늄 양이온, 디메틸디스테아릴암모늄 양이온, 디알릴디메틸암모늄(DADMA) 양이온, 2-메톡시에톡시메틸트리메틸암모늄 양이온, N-메톡시트리메틸암모늄 양이온, N-에톡시트리메틸암모늄 양이온, N-프로폭시트리메틸암모늄 양이온 및 테트라키스(펜타플루오로에틸)암모늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 4차 암모늄 양이온을 포함하는 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 디알릴디메틸암모늄(DADMA) 양이온을 포함하는 것일 수 있다.

【0179】 상기 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$), $-\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (OTf $^-$), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- 및 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Br^- , PF_6^- 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0180】 보다 구체적으로, 상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄 비스 트리플루오로메탄술폰이미드(DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMA-Cl), 디알릴디메틸암모늄 브로민(DADMA-Br) 및 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(DADMA-PF₆)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0181】 상기 중합성 단량체 및 상기 양이온성 공중합체의 몰비는 100 : 100 내지 900, 바람직하게는 100 : 300 내지 700, 가장 바람직하게는 100 : 400 내지 600일 수 있다.

【0182】 상기 액체 전해질은 용매; 및 리튬염;을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 난연성 액체 전해질일 수 있다.

【0183】 상기 용매는 카보네이트계 화합물, 에테르계(ether) 화합물, 및 플라스틱 결정(plastic crystal)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0184】 상기 카보네이트계 화합물은 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 상기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)를 모두 포함할 수 있다.

【0185】 상기 리튬염은 LiFSI , LiTFSI , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_{10}$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0186】 상기 리튬염은 상기 액체 전해질 내 0.5 M 내지 1.4 M, 바람직하게는 0.8 M 내지 1.3 M의 농도가 되도록 포함될 수 있다.

【0187】 상기 겔 폴리머는 상기 양이온성 공중합체 및 상기 액체 전해질을 5 내지 25 : 95 내지 75, 바람직하게는 7 내지 23 : 93 내지 77, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 : 90 내지 80, 가장 바람직하게는 13 내지 18 : 87 내지 82 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

【0188】 상기 겔 전해질은 이후 중합을 위하여 개시제를 더 포함할 수 있고, 상기 개시제는 광개시제 또는 열 개시제, 바람직하게는 광개시제일 수 있다.

【0189】 상기 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), DMPA(2,2'-dimethoxy-2-phenyl acetophenone), 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐 포스핀 옥사이드(2,4,6-Tri methyl benzoyl -di phenyl phosphine Oxide), 및 디페닐 2,4,6-트리메틸벤조일 포스핀 옥사이드(Di phenyl 2,4,6 - trimethyl benzoyl phosphine oxide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0190】상기 개시제는 상기 겔 전해질 전체 100 중량%에 대하여 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 7 중량%로 포함될 수 있다.

【0191】상기 개시제가 상기 중량%를 만족하는 것이 제조되는 복합 전해질의 기계적 물성 저하 없이 전기화학적 특성이 우수하게 유지된다는 점에서 바람직하다.

【0192】(b) 상기 겔 전해질 및 양이온성 공유 유기 골격 구조체를 혼합하여 복합 페이스트를 수득하는 단계

【0193】상기 (b) 단계는 상기 겔 전해질 및 양이온성 공유 유기 골격 구조체를 혼합하여 복합 페이스트를 수득하는 단계이다.

【0194】상기 양이온성 공유 유기 골격 구조체는 제1 단량체 및 제2 단량체를 반응시켜 제조된 것일 수 있다.

【0195】상기 제1 단량체는 아민기를 2개 이상 포함하고, 피리딘(pyridine) 및 이미다졸(imidazole)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 양이온성 구조를 포함하는 단량체일 수 있고, 보다 구체적으로는 에티듐 브로마이드(ethidium bromide, 1-(3,8-diamino-6-phenylphenanthridin-5-yl)ethan-1-ide) 및 4,7-비스(4-아미노페닐)-1,3-디메틸-1H-벤조[d]이미다졸-3-륨(4,7-bis(4-aminophenyl)-1,3-dimethyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 에티듐 브로마이드(ethidium bromide)일 수 있다.

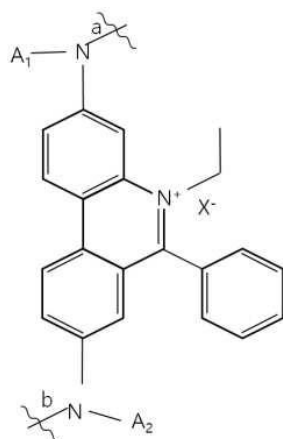
【0196】상기 제2 단량체는 알데히드기를 2개 이상 포함하고, 2차 아민기(-NH-), 이민기(-C=N-), 알킬렌기(-C_nH_{2n}-, n=1~10) 및 아릴기(Aryl)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 단량체일 수 있고, 바람직하게는 알데히드기를 3개 포함하고, 아릴기(Aryl)를 포함하는 단량체일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1,3,5-트리포르밀플로로글루시놀(1,3,5-triformylphloroglucinol), 2,4,6-트리메틸벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-tricarbaldehyde) 및 2,4,6-트리메톡시벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethoxybenzene-1,3,5-tricarbaldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0197】상기 제1 단량체와 제2 단량체를 반응시키면, 상기 제1 단량체의 아민기와 상기 제2 단량체의 알데히드기가 반응하여 결합하여 제1 반복단위 및 제2 반복단위를 포함하는 공유 결합 유기 골격 구조체를 형성할 수 있다.

【0198】상기 공유 결합 유기 골격 구조체는 육각형 네트워크 구조일 수 있다. 상기 육각형 구조는 제1 반복단위와 제2 반복단위가 번갈아 배치됨으로서 형성되는 형태일 수 있고, 나노 시트는 육각형이 연속적으로 배열되어 형성된 네트워크 구조로서 벌집의 단면과 같은 형태를 가질 수 있다.

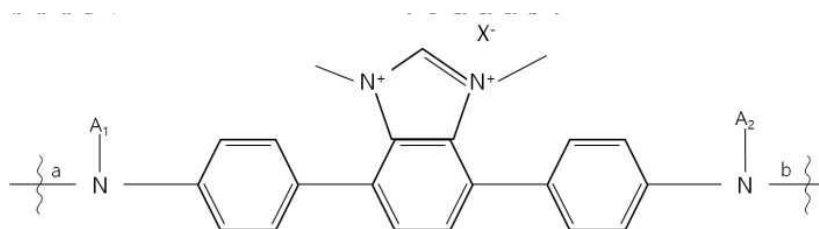
【0199】상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-6으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상으로 표현되는 것일 수 있다.

【0200】[화학식 1-1]



【0201】

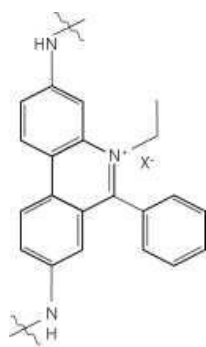
【0202】 [화학식 1-2]



【0203】

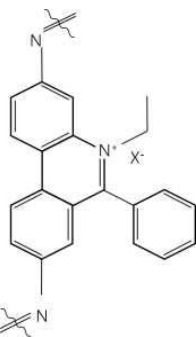
【0204】 (화학식 1-1 내지 1-2에서, 결합 a 및 결합 b는 서로 독립적으로 단일 결합 또는 이중 결합이고, 결합 a가 단일 결합이면, A₁는 수소이고, 결합 a가 이중 결합이면, A₁는 존재하지 않고, 결합 b가 단일 결합이면, A₂는 수소이고, 결합 b가 이중 결합이면, A₂는 존재하지 않고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0205】 [화학식 1-3]



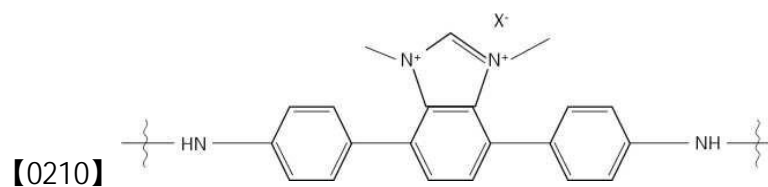
【0206】

【0207】 [화학식 1-4]



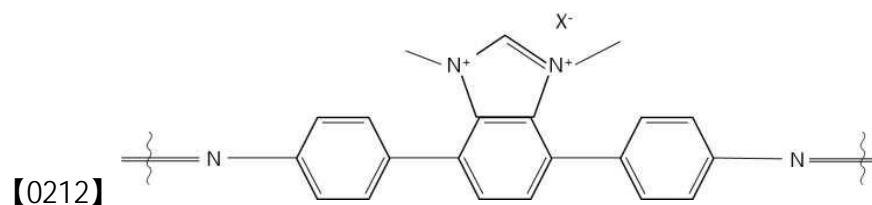
【0208】

【0209】 [화학식 1-5]



【0210】

【0211】 [화학식 1-6]

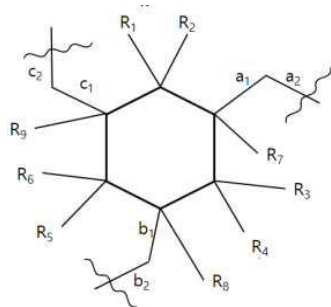


【0212】

【0213】 (화학식 1-3 내지 화학식 1-6에서, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0214】 상기 제2 반복단위는 하기 화학식 2-1 내지 2-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 것일 수 있다.

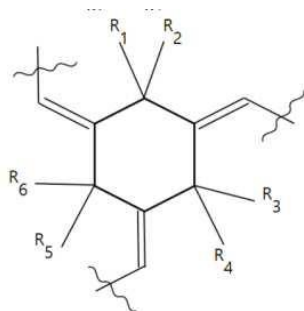
【0215】 [화학식 2-1]



【0216】

【0217】 (화학식 2-1에서, 상기 R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₀)를 형성하고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₁)를 형성하고, 상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₂)를 형성하고, 상기 R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 결합 a₁ 및 결합 a₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 a₁이 이중결합이면, R₇는 존재하지 않고, 결합 a₂이 이중결합이면, R₇는 수소이고, 결합 b₁ 및 결합 b₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 b₁이 이중결합이면, R₈는 존재하지 않고, 결합 b₂이 이중결합이면, R₈은 수소이고, 결합 c₁ 및 결합 c₂는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 c₁이 이중결합이면, R₉는 존재하지 않고, 결합 c₂이 이중결합이면, R₉는 수소이다.)

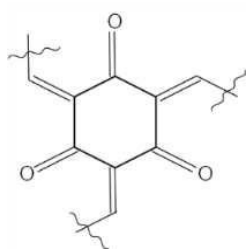
【0218】 [화학식 2-2]



【0219】

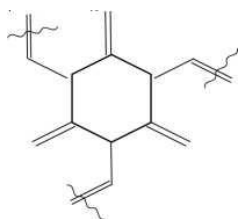
【0220】 (화학식 2-2에서, 상기 R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₀)를 형성하고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₁)를 형성하고, 상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, 또는 함께 옥소(=O)기 또는 (=CHR₁₂)를 형성하고, 상기 R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.)

【0221】 [화학식 2-3]



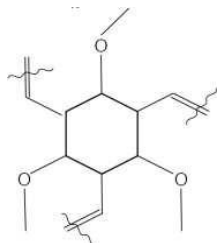
【0222】

【0223】 [화학식 2-4]



【0224】

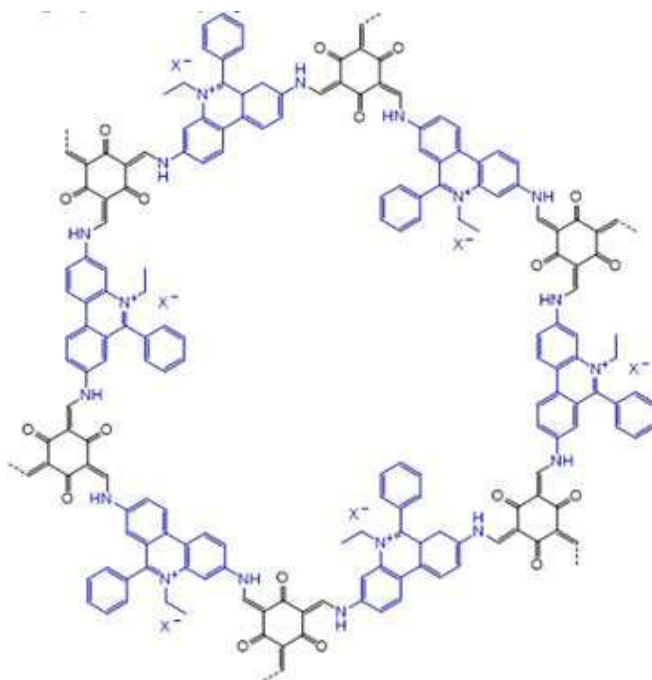
【0225】 [화학식 2-5]



【0226】

【0227】 상기 공유 유기 골격 구조체는 하기 화학식 3-1, 화학식 3-2, 화학식 3-3, 화학식 3-4, 화학식 3-5 또는 화학식 3-6으로 표현되는 반복단위를, 바람직하게는 하기 화학식 3-1로 표현되는 반복단위를 포함할 수 있다.

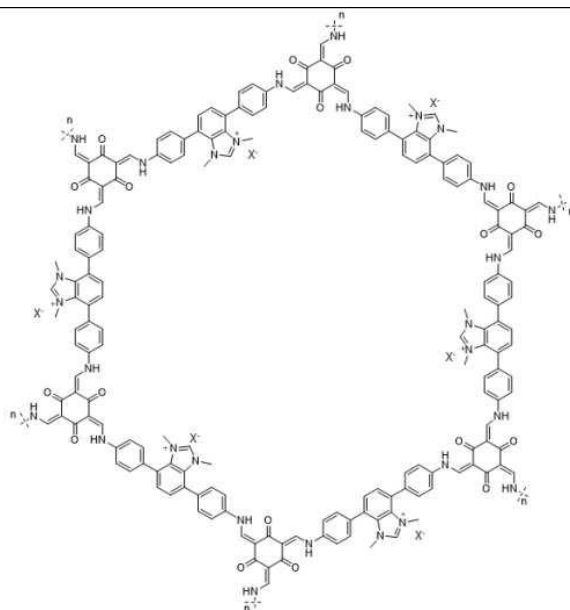
【0228】 [화학식 3-1]



【0229】

【0230】 (화학식 3-1에서, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

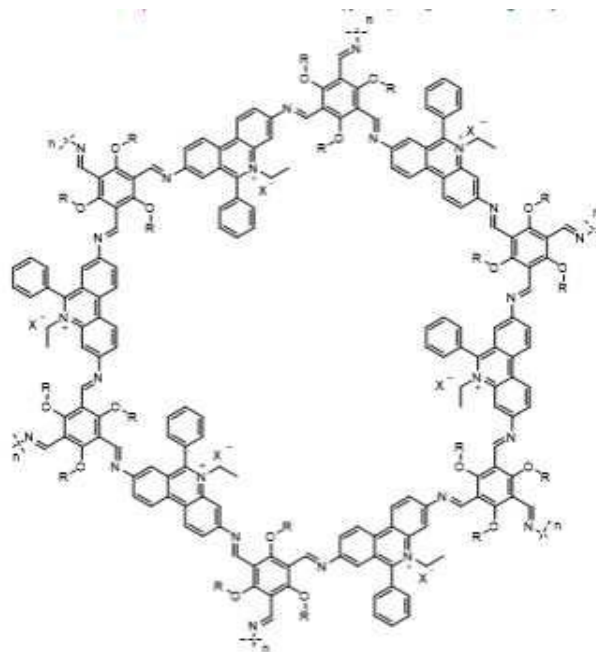
【0231】 [화학식 3-2]



【0232】

【0233】 (화학식 3-3에서, X는 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

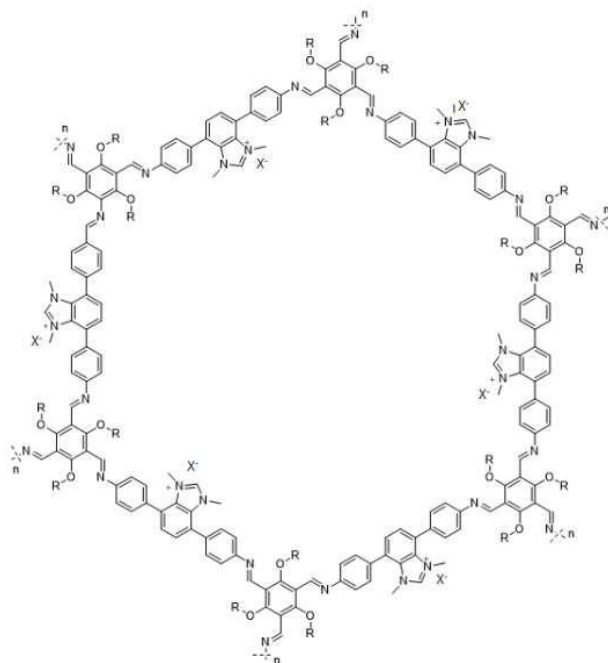
【0234】 [화학식 3-3]



【0235】

【0236】 (화학식 3-3에서, R은 메틸기 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, X는 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

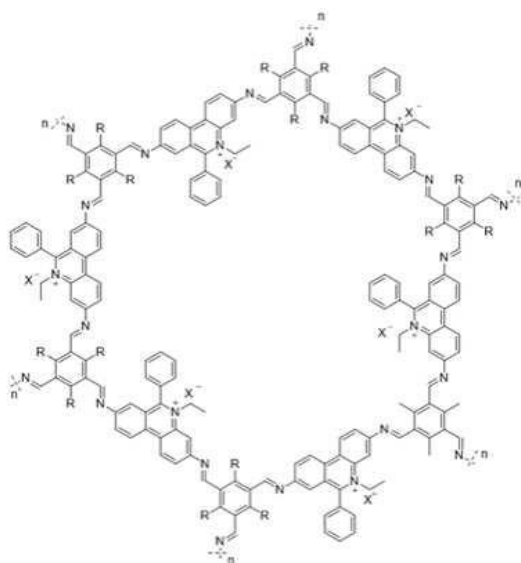
【0237】 [화학식 3-4]



【0238】

【0239】 (화학식 3-4에서, R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃이고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

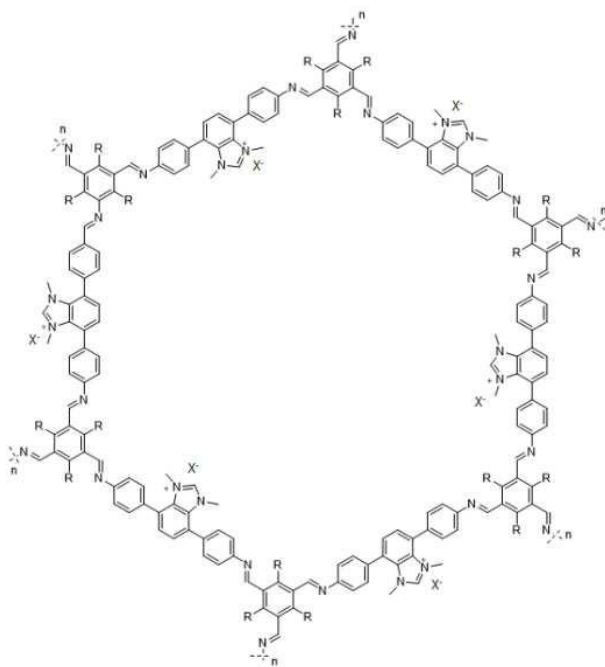
【0240】 [화학식 3-5]



【0241】

【0242】 (화학식 3-5에서, R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃이고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0243】 [화학식 3-6]



【0244】

【0245】 (화학식 3-6에서, R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃이고, X⁻는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

【0246】 상기 반응은 90 내지 180 °C, 바람직하게는 100 내지 150 °C에서 2 내지 10일, 바람직하게는 4 내지 8일 동안 수행되는 것일 수 있다.

【0247】 상기 반응 온도 및 시간 중 어느 하나라도 상기 하한치 미만이면, 양이온성 공유 유기 골격체의 구조적 및 화학적 안정성이 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 양이온성 공유 유기 골격체의 화학구조가 손상될 수 있다.

【0248】 (c) 상기 복합 페이스트를 중합시키는 단계

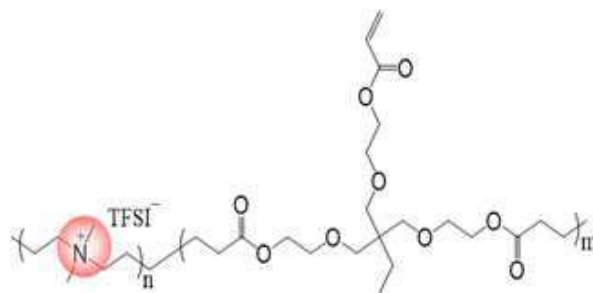
【0249】상기 (c) 단계는 상기 복합 페이스트를 중합시켜 복합 전해질을 수득하는 단계이다.

【0250】상기 (c) 단계에서, 상기 중합성 단량체 및 상기 양이온성 단량체가 공중합하여 양이온성 공중합체가 형성될 수 있다.

【0251】상기 양이온성 공중합체는 상기 중합성 단량체로부터 유래한 제3 반복단위 및 양이온성 단량체로부터 유래한 제4 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

【0252】본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 양이온성 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되는 것일 수 있다

【0253】[화학식 4]



[DADMA-TFSI]-ETPTA

【0254】

【0255】(화학식 4에서, n 은 10,000 내지 500,000의 정수, m 은 10,000 내지 500,000의 정수, $n+m = 20,000$ 내지 1,000,000의 정수이고, 바람직하게는 n 은 15,000 내지 50,000의 정수이고, m 은 50,000 내지 200,000의 정수이고, $n+m = 65,000$ 내지 250,000의 정수이다.)

【0256】본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 복합 페이스트를 제1 전극 일면에 도포한 후, 중합시켜 전극/전해질 복합체를 수득하는 것일 수 있고, 이때 프린팅법을 기반으로 전극과 상기 복합 전해질이 일체화되므로, 상온 상압에서 제작과 구동이 가능할 뿐 아니라, 계면에서 이온 및 전하 전달 성능이 향상되고, 계면 안정성이 현저하게 증가할 수 있다.

【0257】본 발명의 복합 페이스트는 공정 용매를 사용하지 않고 인쇄(프린팅) 또는 중합 공정을 진행하기 때문에, 공정 용매와 리튬의 부반응에 의해 활성 리튬의 소모를 방지함과 동시에 리튬 금속의 추가 손상을 억제할 수 있고, 에너지 밀도가 높은 전극을 제공할 수 있다.

【0258】상기 제1 전극은 리튬 금속 음극일 수 있다.

【0259】상기 도포는 인쇄(프린팅)에 의해 수행되는 것일 수 있고, 보다 구체적으로는 슬롯다이 코팅, 바 코팅, 콤팩트 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 코팅 및 브러시로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.

【0260】상기 중합은 광중합을 의미할 수 있고, 자외선, 가시광선, 레이저 빔, 방사선 및 전자빔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 광을 이용할 수 있다.

【0261】상기 광중합은 1000 내지 5000 mW cm^{-2} , 바람직하게는 2000 내지 4000 mW cm^{-2} 의 조사 피크 강도에서 수행되는 것일 수 있다.

【0262】 (d) 상기 복합 페이스트가 도포되지 않은 상기 전극 타면에 제2 전극층을 형성하는 단계

【0263】 상기 (c) 단계가 전극/전해질 복합체를 수득하는 것일 때, 본 발명의 복합 전해질의 제조방법은 (d) 상기 복합 페이스트가 도포되지 않은 상기 복합 전해질 타면에 제2 전극층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

【0264】 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 제2 전극층은 양극 활물질을 포함하는 양극일 수 있다.

【0265】 상기 양극은 상기 양극 활물질 외 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

【0266】 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다.

【0267】 실시예

【0268】 재료

【0269】 1, 3, 5-트리포르밀플로로글루시놀(1, 3, 5-tri formyl phl orogl uci nol ; Tp) 및 에티듐 브로마이드(ethidium bromide, EtBr)는 중국 Yanshen Technology Co., Ltd. 에서 구입하였다. 모든 리튬 염(육불화인산리튬(Li PF₆) 및 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(Li TFSI))과 용매(에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 플루오로에틸렌

카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 및 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC))는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA) 및 2-하이드록시-2-메틸프로피오펜론(2-hydroxy-2-methyl propiophenone, HMPP)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 디알릴 디메틸 암모늄-비스(트리플루오로메탄 술포닐) 이미드(Diallyl dimethyl ammonium-bis(trifluoromethane sulfonyl) imide; DADMA-TFSI))는 받은 대로 사용되었다.

【0270】 제조예 1. 양이온성 유기 골격 구조체([TpEt]Br-COF) 합성

【0271】 파이렉스 튜브(10mL) 내 메시틸렌/디옥산/6M HOAc(5/5/1, v/v/v)의 혼합물에 Tp(1,3,5-트리포르밀폴로로글루시놀, 0.15 mmol, 31.5 mg) 및 EtBr(에티듬 브로마이드, 0.225 mmol, 41.85 mg)을 첨가한 혼합 용액을 3회의 동결-펌프-해동 주기를 거쳐 탈기하였다. 그 후, 120 °C에서 3 일 동안 반응을 진행시킨 후 생성물을 여과하여 수집하고 탈이온수(3 x 10 mL) 및 아세톤(3 x 10 mL)으로 세척하고, 순차적으로 진공 하에서 40 °C에서 48 시간 동안 건조하여 [TpEt]Br-COF를 얻었다.

【0272】 제조예 2. 양이온성 유기 골격 구조체([TpEt]OTf-COF) 합성

【0273】 상기 제조예 1의 [TpEt]Br-COF 분말(100 mg)을 초음파 처리로 디메틸아세트아미드에 분산시킨 후 그 후 NaOTf(100 mL, 10 wt%)을 첨가하였다. 반응은 50 °C에서 24시간 동안 진행되었으며, 원심분리로 생성물을 수집하고 아세톤(3 x 10 mL) 및 물(3x10 mL)로 완전히 행켰다. 그다음, 상기 과정을 3번 반복하고 진공

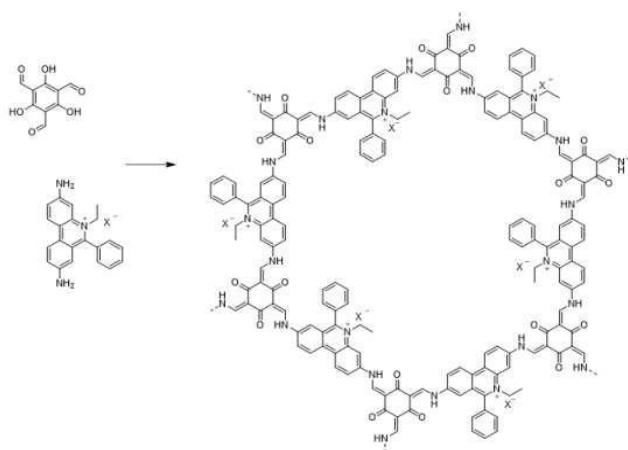
하에서 60 ℃에서 48 시간 동안 건조시켜 [TpEt]OTf-COF를 수득하였다.

【0274】 제조예 3. 양이온성 유기 골격 구조체([TpEt]TFSI)-COF) 합성

【0275】 상기 제조예 1의 [TpEt]Br-COF 분말(100 mg)을 초음파 처리로 디메틸아세트아미드에 분산시킨 후 그 후 NaTFSI (100 mL, 10 wt%)을 첨가하였다. 반응은 50 ℃에서 24시간 동안 진행되었으며, 원심분리로 생성물을 수집하고 아세톤(3 x 10 mL) 및 물(3x10 mL)로 완전히 행꼈다. 그다음, 상기 과정을 3번 반복하고 진공 하에서 60 ℃에서 48 시간 동안 건조시켜 ([TpEt]TFSI)-COF를 수득하였다.

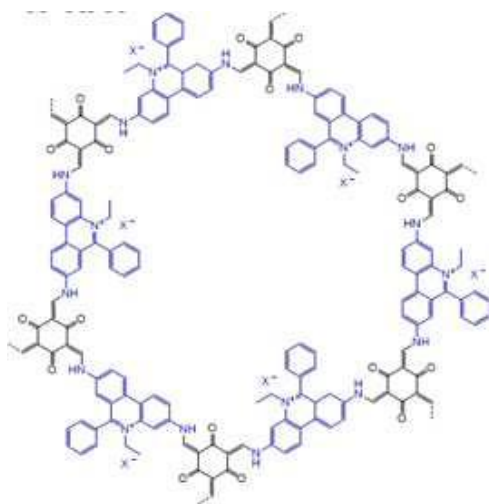
【0276】 상기 제조예 1 내지 3에서 제조된 양이온성 유기 골격 구조체 ([TpEt]X-COF)가 합성되는 반응식은 하기 반응식 1에 나타내었고, 제조된 양이온성 유기 골격 구조체 ([TpEt]X-COF)의 반복단위는 하기 화학식 3-1에 나타내었다.

【0277】 [반응식 1]



【0278】

【0279】 [화학식 3-1]



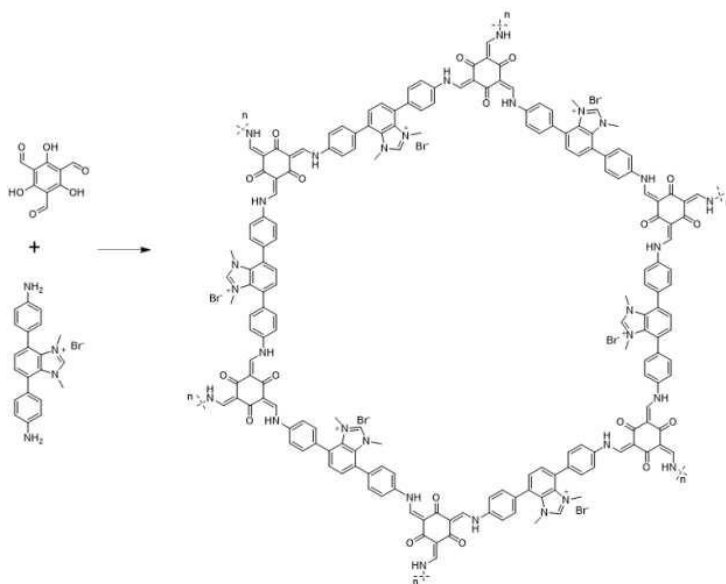
【0280】

【0281】 제조예 4

【0282】 2, 4, 6-트리포르밀플로로글루시놀(0.1 mmol) 및 4, 7-비스(4-아미노페닐)-1, 3-디메틸-1H-벤조[d]이미다졸-3-ium(0.15 mmol), 1, 4-디옥산 (0.8 mL), 1, 3, 5-트리메틸벤젠(0.8 mL) 및 아세트산(6 M, 0.2 mL)을 Pyrex 튜브에 첨가한 후 혼합물을 액체 질소 하에서 급속 냉동하고 3회의 동결-펌프-해동 주기를 통해 탈기하였다. 그 후, 튜브를 밀봉하고 120 °C에서 3 일 동안 가열하고, 생성된 침전물을 여과하여 수집하고 디메틸아세트아미드 및 아세톤으로 세척하였다. 이어서, 테트라히드로푸란을 이용한 Soxhlet 추출을 사용하여 12 시간 동안 생성물을 추출하고 진공 하에 120 °C에서 밤새 건조시켜 양이온성 유기 골격 구조체(TP-IM-COF-Br)를 합성하였다.

【0283】 제조예 4에서 양이온성 유기 골격 구조체를 합성하는 과정은 하기 반응식 2에 나타내었다.

【0284】 [반응식 2]



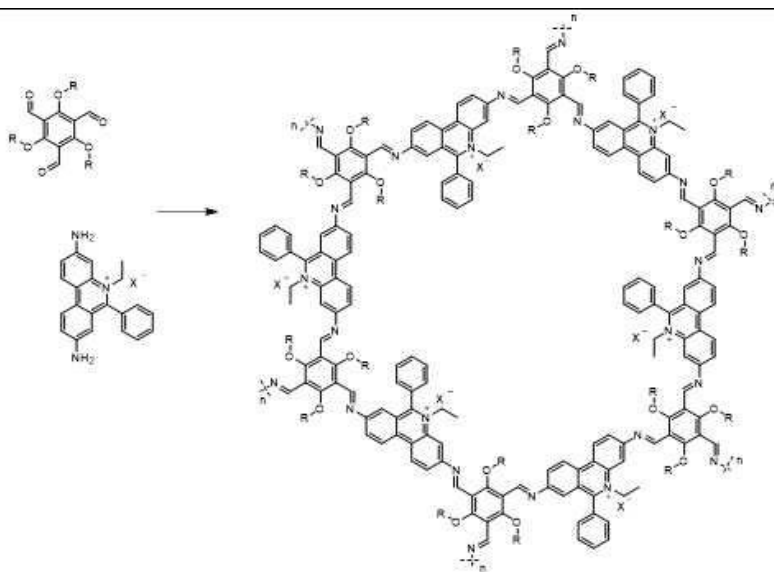
【0285】

【0286】 제조예 5

【0287】 2, 4, 6-트리메톡시벤젠-1, 3, 5-트리카르보알데히드, 에티뮴 브로마이드 (1-(3, 8-di amino-6-phenyl phenanthri di n-5-i um-5-yl)ethan-1-i de) (0. 15 mmol), 1, 4-디옥산(0. 8 mL), 1, 3, 5-트리메틸벤젠(0. 8 mL) 및 아세트산(6 M, 0. 2 mL)을 Pyrex 튜브에 첨가한 후 혼합물을 액체 하에서 급속 냉동시켰다. 3번의 동결-펌프-해동 주기를 통해 질소를 제거하고 가스를 제거하였다. 그 후, 튜브를 밀봉하고 120 ℃에서 3 일 동안 가열하고, 생성된 침전물을 여과하여 수집하고 디메틸아세트 아미드 및 아세톤으로 세척하였다. 이어서, 테트라히드로푸란을 이용한 Soxhlet 추출을 사용하여 12 시간 동안 생성물을 추출하고 진공 하에 120 ℃에서 밤새 건조시켜 양이온성 유기 골격 구조체(TP-OR-EB-COF-Br)를 합성하였다.

【0288】 제조예 5에서 양이온성 유기 골격 구조체를 합성하는 과정은 하기 반응식 3에 나타내었다.

【0289】 [반응식 3]



【0290】

【0291】 (반응식 3에서 R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃일 수 있다.)

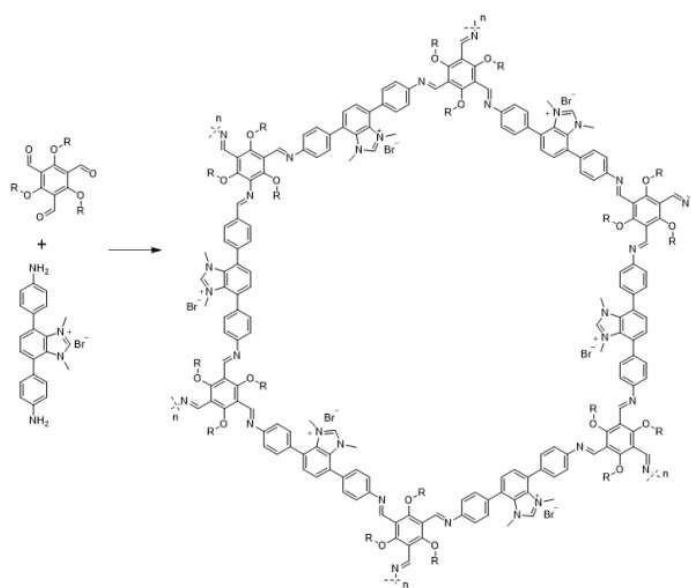
【0292】 제조예 6

【0293】 2, 4, 6-트리메톡시벤젠-1, 3, 5-트리카르보알데히드(0.1 mmol), 4, 7-비스(4-아미노페닐)-1, 3-디메틸-1H-벤조[d]이미다졸-3-ium(0.15 mmol), 1, 4-디옥산(0.8 mL), 1, 3, 5-트리메틸벤젠(0.8 mL), 아세트산(6 M, 0.2 mL)을 파이렉스 튜브에 넣고 급속냉동시킨 후, 액체 질소 하에서 3회의 동결-펌프-해동 주기를 통해 탈기하였다. 그 후, 튜브를 밀봉하고 120 °C에서 3일 동안 가열하고, 생성된 침전 물을 여과하여 수집하고 디메틸아세트아미드 및 아세톤으로 세척하였다. 이어서, 테트라히드로푸란을 이용한 Soxhlet 추출을 사용하여 12 시간 동안 생성물을 추출

하고 진공 하에 120 °C에서 밤새 건조시켜 양이온성 유기 골격 구조체 (TP-OR-EB-COF-Br)를 합성하였다.

【0294】 제조예 6에서 양이온성 유기 골격 구조체를 합성하는 과정은 하기 반응식 4에 나타내었다. (TP-OR-EB-COF-Br).

【0295】 [반응식 4]



【0296】

【0297】 (반응식 4에서 R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃일 수 있다.)

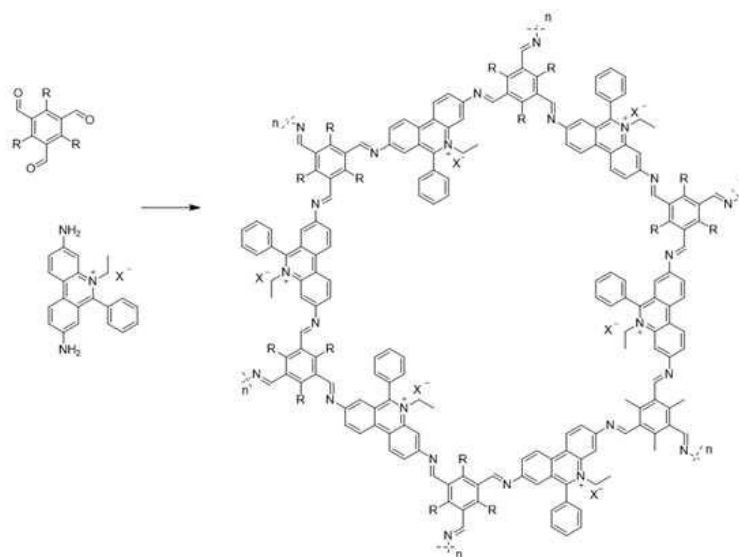
【0298】 제조예 7

【0299】 2,4,6-트리메틸벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드, 에티뮴 브로마이드(1-(3,8-diamino-6-phenylphenanthridin-5-yl)ethan-1-ide)(0.15 mmol), 1,4-디옥산(0.8 mL), 1,3,5-트리메틸벤젠(0.8 mL) 및 아세트산(6 M, 0.2 mL)을 Pyrex 튜브에 첨가한 후 혼합물을 액체 하에서 급속 냉동시킨 후, 3번의 동결-펌프-해동 주기를 통해 질소를 제거하고 가스를 제거하였다. 그 후, 튜브를 밀봉하고 120 °C에

서 3일 동안 가열하고, 생성된 침전물을 여과하여 수집하고 디메틸아세트아미드 및 아세톤으로 세척하였다. 이어서, 테트라히드로푸란을 이용한 Soxhlet 추출을 사용하여 12 시간 동안 생성물을 추출하고 진공 하에 120 °C에서 밤새 건조시켜 양이온성 유기 골격 구조체(TP-R-EB-COF-Br)를 합성하였다.

【0300】 제조예 7에서 양이온성 유기 골격 구조체를 합성하는 과정은 하기 반응식 5에 나타내었다. (TP-R-EB-COF-Br).

【0301】 [반응식 5]



【0302】

【0303】 (반응식 5에서 R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃일 수 있다.)

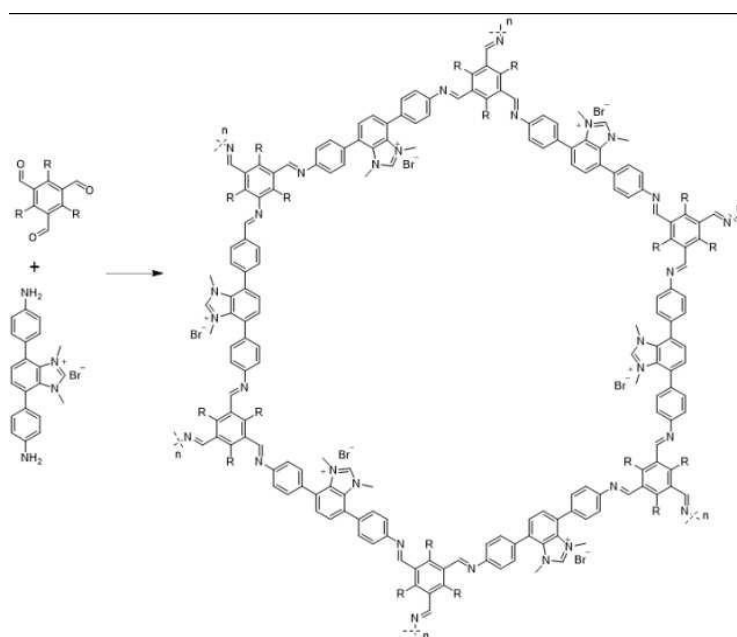
【0304】 제조예 8

【0305】 2, 4, 6-트리메틸벤젠-1, 3, 5-트리카르보알데히드(0.1 mmol), 4, 7-비스(4-아미노페닐)-1, 3-디메틸-1H-벤조[d]이미다졸-3-ium(0.15 mmol), 1, 4-디옥산(0.8 mL), 1, 3, 5-트리메틸벤젠(0.8 mL), 아세트산(6 M, 0.2 mL)을 파이렉스 튜브에 넣고

급속냉동시켰다. 액체 질소 하에서 3회의 동결-펌프-해동 주기를 통해 탈기되었습
니다. 그 후, 튜브를 밀봉하고 120 °C에서 3일 동안 가열하고, 생성된 침전물을 여
과하여 수집하고 디메틸아세트아미드 및 아세톤으로 세척하였다. 이어서, 생성물을
테트라히드로푸란을 이용한 속슬렛 추출을 사용하여 12 시간 동안 추출하고 진공
하에 120 °C에서 밤새 건조시켜 양이온성 유기 골격 구조체(TP-R-IM-COF-Br)를 합
성하였다.

【0306】 제조예 6에서 양이온성 유기 골격 구조체를 합성하는 과정은 하기
반응식 6에 나타내었다. (TP-R-IM-COF-Br).

【0307】 [반응식 6]



【0308】

【0309】 (반응식 6에서 R은 메틸기 또는 -CH₂CH₃일 수 있다.)

【0310】 실시예 1. ACSE-TFSI

【0311】 겔 전해질 제조

【0312】 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)가 1:1 부피비로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1 M 농도로 용해시킨 후, 10 wt%의 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 1 wt%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 투입하여 액체 전해질을 제조하였다.

【0313】 DADMA-TFSI, UV 경화성 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA 단량체(광 개시제로서 5wt.% HMPP 포함) 및 상기 액체 전해질을 9/6/85(w/w/w)의 중량비로 혼합하여 겔 전해질을 수득하였다. 이때 DADMA-TFSI 및 UV 경화성 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA 단량체)의 몰비는 9 : 1이었다.

【0314】 음이온 정류 (anion-rectifying) 유기 골격체 기반 고체 전해질(복합 전해질, ACSE)

【0315】 상기 제조예 3에서 제조된 양이온성 유기 골격 구조체([TpEt]TFSI)-COF) 및 상기 겔 전해질을 20/80(w/w)로 혼합하여 가공용매 없이 양이온성 유기 골격 구조체와 겔 전해질 만으로 구성된 ACSE-TFSI 페이스트를 수득하였다.

【0316】 전해질 및 전극의 복합체 제조**【0317】 (1) 리튬 대칭 셀**

【0318】 상기 ACSE-TFSI 페이스트를 Li 금속 호일(Honjo Metal Co., Ltd., 50 μm) 위에 닥터 블레이드 코팅을 사용하여 인쇄하고, Li 금속 호일로 덮어 Li-ACSE-TFSI 페이스트-Li 순으로 적층시킨 후 약 3000 mW cm^{-2} 의 조사 피크 강도에서

30초 미만 동안 UV 조사(Hg UV-램프, Lichtzen)하여 ETPTA 중합체 골격을 가교시켜 Li 금속 상에 ACSE-TFSI 복합 전해질이 30 μm 두께로 형성된 일체화된 리튬금속@전해질을 제조하였다.

【0319】 (2) 리튬 완전셀(풀셀)

【0320】 상기 ACSE-TFSI 페이스트를 Li 금속 호일(Honjo Metal Co., Ltd., 50 μm) 위에 닥터 블레이드 코팅을 사용하여 인쇄한 후 약 3000 mW cm^{-2} 의 조사 피크 강도에서 30초 미만 동안 UV 조사(Hg UV-램프, Lichtzen)하여 ETPTA 중합체 골격을 가교시켜 Li 금속 상에 ACSE-TFSI 복합 전해질이 30 μm 두께로 형성된 일체화된 리튬금속@전해질을 제조하였다.

【0321】 그 다음, LFP, 카본 블랙 및 PVdF 바인더를 90/5/5(w/w/w)로 혼합하여 슬러리 상태의 양극을 제조하고, 상기 리튬금속@전해질 상에 상기 슬러리 상태의 양극을 닥터 블레이드 코팅을 사용하여 프린팅한 후 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 동안 열 가교시켜 전극/전해질 복합체를 제조하였다.

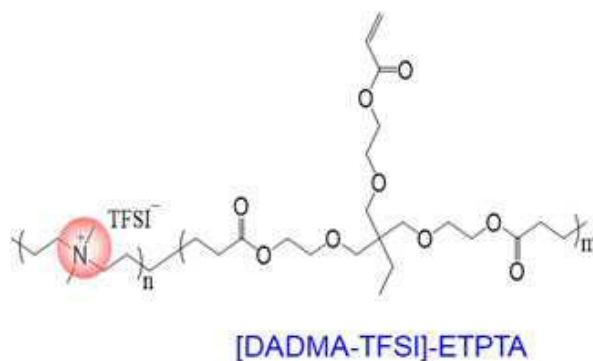
【0322】 (3) 애노드 프리 셀(LFP 음극|ACSE-TFSI|Ag 코팅 구리(Cu) 호일)

【0323】 상기 ACSE-TFSI 페이스트를 Ag 코팅 구리(Cu) 호일(18 μm) 위에 닥터 블레이드 코팅을 사용하여 프린팅한 후 약 3000 mW cm^{-2} 의 조사 피크 강도에서 30 초 미만 동안 UV 조사(Hg UV-램프, Lichtzen)하여 ETPTA 중합체 골격을 가교시켜 Li 금속 상에 ACSE-TFSI 복합 전해질이 30 μm 두께로 형성된 일체화된 제1 전극@전해질을 제조하였다.

【0324】 그 다음, LFP, 카본 블랙 및 PVdF 바인더를 90/5/5(w/w/w)로 혼합하여 슬러리 상태의 양극을 제조하고, 상기 제1 전극@전해질 상에 상기 슬러리 상태의 양극을 닥터 블레이드 코팅을 사용하여 프린팅한 후 110 °C에서 3 시간 동안 열가교시켜 전극/전해질 복합체를 제조하였다.

【0325】 상기 실시예 1에서 리튬 대칭 셀, 리튬 완전셀(풀셀) 및 애노드 프리 셀 제조과정에서 ETPTA 중합체 골격을 가교시킨 후에는 전해질 내 하기 화학식 4로 표현되는 겔 폴리머 전해질이 중합되었다.

【0326】 [화학식 4]



【0327】

【0328】 (화학식 1-3에서 m은 20,000이고, n은 100,000이다.)

【0329】 실시예 2. ACSE-Br

【0330】 양이온성 유기 골격 구조체로 제조예 3([TpEt]TFSI)-COF)이 아닌 제조예 1([TpEt]Br-COF)을 이용하였다.

【0331】 실시예 3. ACSE-OTf

【0332】 양이온성 유기 골격 구조체로 제조예 3([TpEt]TFSI)-COF)이 아닌 제조예 2([TpEt]OTf-COF)를 이용하였다.

【0333】 비교예 1. 액체 전해질

【0334】 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)가 1:1 부피비로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1 M 농도로 용해시킨 후, 10 wt%의 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 1 wt%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 투입한 것을 액체 전해질로 사용하였다.

【0335】 (1) 리튬 대칭 셀

【0336】 상기 액체 전해질을 사용하고, PE 분리막 양면에 리튬 금속을 복합화하여 리튬 대칭 셀을 제조하였다.

【0337】 (2) 리튬 풀셀

【0338】 상기 액체 전해질을 사용하고, LFP 양극, 분리막 및 리튬 금속 음극을 복합화하여 리튬 풀셀을 제조하였다.

【0339】 (3) 애노드 프리 셀

【0340】 상기 액체 전해질을 사용하고, LFP 양극, 분리막 및 구리(Cu) 집전체를 복합화하여 애노드 프리 셀을 제조하였다.

【0341】 실험예. 평가 방법

【0342】 구조적 특성 평가

【0343】 ASCE-TFSI와 PF_6^- 의 양이온 부분([TpET]TFSI-COF와 양이온 공중합체에서 유래) 사이의 정전기적 상호작용은 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Alpha Platinum ATR(Bruker))를 사용하여 추적되었다. 분말 X선 회절(PXRD) 패턴은 $2\theta = 2-40^\circ$ (2° min^{-1}) 범위에서 Cu K α 방사선($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)을 사용하여 40 kV 및 300 mA에서 작동하는 Rigaku D/MAX2500에서 기록되었다. 질소 가스 흡착 등온선은 Micromeritics ASAP 2020 물리흡착 분석기를 사용하여 77 K에서 측정되었다. Li 염의 화학적 이동은 1.6 mm HXY Fast MAS T3 프로브가 있는 NMR(600MHz FT-NMR, VNMRs 600(Agilent))을 사용하여 기록되었다. 화학적 이동은 외부 표준으로 ^7Li (0.0 ppm)의 1.0 M 수성 LiCl 용액을 참조하였다. 화학적 이동은 ^7Li (0 ppm)의 1 M LiCl 수용액을 기준으로 하였다. 순환된 Li 금속 양극의 표면 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, S-4800(Hitachi))을 사용하여 특성화되었다.

【0344】 전기화학적 특성

【0345】 2032형 코인셀과 Potentiostat(VSP classic, Bio-Logic)을 이용하여 전기화학적 성능을 조사하였다. 액체 전해질(ACSE 전구체는 10wt.% FEC 및 1wt.% VC와 함께 EC/PC = 1/1(v/v)의 1M LiPF_6 로 구성됨)을 사용하였다. 이온 전도도는 $10^{-2} \sim 10^6 \text{ Hz}$ 의 주파수 범위와 10 mV의 적용 진폭에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 분석을 기반으로 하는 Li^+ 차단 대칭 셀을 사용하여 측정되었다. Li^+ 전달수(Li^+)는 정전위 분극법을 사용하여 평가되었다. Li^+ 비차단 대칭 셀을 통한 DC 분극과 분극 전후의 순차적 EIS를 분석하여 아래와 같이 Li^+ 전달율을 결정하였다.

【0346】 [식 1]

【0347】
$$t_{Li+} = \frac{I_s(\Delta V - I_o R_o)}{I_o(\Delta V - I_s R_s)}$$

【0348】 (식 1에서, ΔV 는 인가 전위이고, I_o 와 R_o 는 초기 전류와 저항이고, I_s 와 R_s 는 각각 분극 후 정상 상태 전류와 저항이다.)

【0349】 (2) Li 금속 완전 셀 및 애노드 프리 셀의 전기화학적 특성 분석

【0350】 Li 금속 완전 셀(N/P 용량 비율 = 1.0)은 LFP 캐소드(LFP/카본 블랙/PVdF 바인더 = 90/5/5(w/w/w), 면적 용량 = 4.0 mAh cm⁻²)은 Li 금속 애노드(면적 용량= 4.0 mAh cm⁻²)를 사용하여 조립되었다.

【0351】 속도 성능 테스트를 위해 셀은 0.1 C(=0.4 mAcm⁻²)의 일정한 충전 속도 하에서 0.1~3.0 C(=12.0 mAcm⁻²)의 방전 전류 속도로 사이클링되었다. 모든 셀은 아르곤으로 채워진 글러브 박스에 조립되었다. Al 파우치를 포장재로 실링하여 파우치형 애노드 프리 전지(anode-free)를 제작하였다. 파우치형 풀셀은 LFP 캐소드(면적 용량 4.0 mAh cm⁻²)||Ag 코팅 Cu)으로 구성되었다. 전지의 전체 제조 과정은 실온의 건조실에서 수행되었다. 3.0~4.4 V의 전압 범위에서 다양한 충방전 조건을 적용하였다.

【0352】 애노드 프리 셀(anode-free)의 중량/부피 에너지 밀도(외부 케이스 제외)에 대한 계산 세부정보는 아래와 같다.

As shown in **Fig. 5d**, the gravimetric energy density of the anode-free cell is plotted. The equation be derived according to,

$$[\text{Eq.1}] \text{ Gravimetric energy density (Wh kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Energy}}{\text{Mass of cell}} = \frac{\text{Nominal volatge} \times \text{C/A}}{M_{\text{cathode}}/A + M_{\text{electrolyte}}/A}$$

where M_{cathode} and $M_{\text{electrolyte}}$ are the mass of cathode and electrolyte, respectively. C and A indicates capacity and area, respectively. The anode-free cell composed of NCM811 cathode (= 4.0 mAh cm⁻²) with the Cu.

C/A (mAh cm ⁻²)	M_{cathode}/A (mg cm ⁻²)	$M_{\text{electrolyte}}/A$ (mg cm ⁻²)	Energy density (Wh kg ⁻¹)
4.0	22.2	14.3	374.8

The volumetric energy density of the anode-free cell is calculated according to,

$$[\text{Eq.2}] \text{ Volumetric energy density (Wh L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Energy}}{\text{Thickness of the cell}} = \frac{\text{Nominal volatge} \times \text{C/A}}{T_{\text{cathode}} + T_{\text{electrolyte}}}$$

where T_{cathode} and $T_{\text{electrolyte}}$ are the thickness of cathode and electrolyte, respectively.

C/A (mAh cm ⁻²)	T_{cathode} (μm)	$T_{\text{electrolyte}}$ (μm)	Energy density (Wh L ⁻¹)
4.0	190	40	594.8

【0353】

【0354】 실험예 1. 양이온성 유기 골격체 분석

【0355】 도 2는 본 발명의 제조예 1 내지 3에서 제조된 양이온성 유기 골격 구조체(COF)인 1, 3, 5-트리포밀폴로로글루시놀 에티듐 ([TpEt]X-COF(= Br⁻, OTf⁻, TFSI⁻))의 (a) 화학구조, (b) FT-IR 스펙트럼, (c) PXRD 패턴 및 (d) 77 K에서 측정된 질소 가스 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

【0356】 상기 도 2에 나타낸 바와 같이, 푸리에 변환 적외선 스펙트럼(FT-IR) 결과를 통해, 제조예 1 내지 3에서 음이온 교환이 완전히 수행되어 화학 구조가 손상되지 않은 양이온성 COF를 얻어짐을 확인하였다(도 2b).

【0357】 또한, PXRD 패턴에서 (100) 반사에 할당된 PXRD 패턴의 약 3.5° 에서 관찰된 특징적인 피크와 (001) 반사에 해당하는 27.0° 의 넓은 피크를 통해 제조예 1 내지 3([TpEt]X(= Br, OTf 및 TFSI)-COF)에서 결정 구조의 형성을 확인하

였다(도 2c).

【0358】 또한, 양이온성 COF의 화학적 및 결정질 구조를 추가로 지원하기 위해 COF의 다공성은 77 K에서 질소 가스 흡착 등온선을 측정하여 특성화한 결과, 제조예 3([TpEt]TFSI-COF)이 가장 적은 흡착량을 나타냈고, 제조예 1([TpEt]Br-COF)이 가장 많은 흡착량을 나타내어, TFSI⁻가 가장 크고 Br⁻이 가장 작은 음이온 간의 크기 차이와 상응함을 확인하였다(도 2d).

【0359】 실험예 2

【0360】 실시예 1(ACSE-TFSI), 실시예 2(ACSE-Br) 및 실시예 3(ACSE-OTf)에서 제조된 복합 전해질의 1가 이온 쌍(브로마이드(Br⁻), 트리플레이트(OTf⁻) 및 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(TFSI⁻)) 사이의 이론적 계산을 통해 단일 이온 전도 거동을 분석하고, 그 결과를 도 3 및 표 1에 나타내었다.

【0361】 도 3은 (a) 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 복합 전해질(ACSE)의 ACSE의 반대 음이온(Br⁻, OTf⁻, TFSI⁻)의 정전기적 전위 매핑 이미지(빨간색과 파란색은 각각 전자가 풍부한 영역과 전자가 부족한 영역을 의미), (b) 실시예 1(ACSE-TFSI), 실시예 2(ACSE-Br) 및 실시예 3(ACSE-OTf)에서 제조된 복합 전해질의 이온 전도상의 반대 음이온 크기에 따른 Li⁺ 전달율(Li⁺ transference number), 실시예 1에서 제조된 복합 전해질(ACSE-TFSI) 및 비교예 1의 액체 전해질의 (c) 활성화 에너지(E_a)(ACSE-TFSI의 빠른 Li⁺ 이동을 강조하기 위해 폴리에틸렌 분리막이 없는 조건에서 Li⁺ 전도성과 액체 전해질의 E_a를 비교) 및 실온에서 Li⁺ 전도성, (d) FT-IR 스펙트럼(PF 진동에 초점) 및 (e) ⁷Li NMR 스펙트럼(삽입된 도는

자립적이고 유연한 ACSE-TFSI 막을 나타냄)을 나타낸 것이다.

【0362】 【표 1】

Electrolyte	Li ⁺ transference number	Li ⁺ conductivity (S cm ⁻¹)
Liquid electrolyte	0.28	2.1
ACSE-Br	0.57	0.8
ACSE-OTf	0.71	1.3
ACSE-TFSI	0.86	2.4

【0363】 상기 도 3 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 상대 음이온의 분자 정전기 전위를 비교한 결과(도 3a), TFSI⁻는 모든 상대 음이온 중 가장 낮은 평균 정전위 값(-0.14 Ha/e⁻)을 나타냈다. TFSI⁻가 모든 상대 음이온 중 가장 큰 점유 부피(169.84 Å³)를 갖는다는 점을 고려하면 TFSI⁻의 낮은 정전기 전위는 전체 분자에 고르게 분포될 수 있음을 확인할 수 있다. 결과적으로 TFSI⁻는 양이온성 유기 골격 구조체([TpEt]TFSI-COF)의 양이온성 그룹에서 쉽게 분리되어 PF₆⁻와의 이온 교환을 촉진함을 확인할 수 있다.

【0364】 또한, TFSI⁻는 크기가 커서 전하 밀도가 낮아 전기장 하에서 이동하는 능력이 좋지 않아 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 0.86로 가장 높은 Li⁺ 전달율(도 3b 및 표 1)을 나타내었다. 이러한 정전기 효과는 각 ACSE 내에서 음이온 전하 밀도가 증가함에 따라 Li⁺ 전달 수가 감소한다는 관찰에 의해 뒷받침된다. 또한, 전하밀도가 가장 높은 Br⁻를 갖는 실시예 2(ACSE-Br)에서 액체전해질(0.28)보다 더 높은 전이수(0.57)를 나타냈다는 점도 주목할 만하다.

【0365】 또한, 실시예 1(ACSE-TFSI)은 비교예 1(Liquid-electrolyte)의 액체 전해질보다 더 높은 실온 Li^+ 전도도 및 더 낮은 활성화 에너지를 나타내었고(도 3c), 저항층 역할을 할 수 있는 분리막에 액체 전해질을 도입하면 그 차이는 더욱 뚜렷해졌다. 이는 [TpEt]TFSI-COF의 음이온 정류 능력과 Li^+ 이동 강화 능력에 기인한 것이다.

【0366】 음이온 정류 효과는 FTIR 분석을 통해 추가로 밝혀내었으며(도 3d), 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 얻은 FTIR 스펙트럼은 838 cm^{-1} 에서 두드러진 피크를 나타냈는데, 이는 PF_6^- 의 PF 결합 진동에 해당하며 비교예 1(Liquid-electrolyte)의 액체 전해질의 동일한 피크(846 cm^{-1})에 비해 더 낮은 파수로 이동하였다. PF_6^- 의 PF 진동은 이온 결합 상태의 영향을 받기 때문에, 이 결과는 양이온 공중합체의 양전하를 띤 [TpEt]TFSI-COF 및 DADMA-TFSI 부분이 PF_6^- 를 정전기적으로 포획한다는 것을 의미한다.

【0367】 또한, ^7Li NMR 분광법을 사용하여 Li^+ 이동 향상 효과를 확인한 결과(도 3e), 실시예 1(ACSE-TFSI)의 NMR 스펙트럼은 -0.42 ppm 에서 단일항 ^7Li 피크를 나타냈는데, 이는 비교예 1(Liquid-electrolyte)의 액체 전해질 스펙트럼(-0.57 ppm)에서 관찰된 동일한 피크와 비교하여 하향 이동된 것으로, 액체 전해질보다 ACSE-TFSI에서 더 많은 Li 염이 해리되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1(ACSE-TFSI)의 단일항 ^7Li 피크는 비교예 1(Liquid-electrolyte)의 액체 전해질의 피크보다 약간 더 좁아서 ACSE-TFSI의 나노 채널의 이온 전달이 벌크 물질의 이온 전달보다 훨씬 빠른 현상을 나타내는 나노 구속 효과에 기인하여 Li^+ 이동도가 향상

되었음을 확인하였다.

【0368】 실험예 3

【0369】 제어할 수 없는 리튬 덴드라이트 성장은 리튬 금속 배터리의 사이클링 유지율 저하 및 안전 위험을 유발하는 핵심 요소 중 하나이다. 이에 본 발명의 복합 전해질이 리튬 덴드라이트 성장을 얼마나 억제할 수 있는지를 평가하기 위하여 $\text{Li}||\text{Li}$ 대칭 셀의 성능 평가 결과를 도 4에 나타내었다.

【0370】 도 4는 본 발명의 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질 및 비교예 1(Liquid electrolyte)의 액체 전해질을 이용한 $\text{Li}||\text{Li}$ 대칭 셀의 (a) 전류 밀도 0.1 mA cm^{-2} 및 용량 0.5 mAh cm^{-2} 에서 전압 프로파일, (b) 전기화학적 임피던스 분광학(EIS) 스펙트럼(삽도: 등가 회로 모델) 및 (c) 사이클 이후 Li 금속 애노드의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

【0371】 상기 도 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질은 음이온 고정화 및 용이한 Li^+ 전도에 대한 유리한 효과를 기반으로 0.1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도와 0.5 mA cm^{-2} 의 용량에서 전지의 Li 도금/박리 거동을 향상시켰고(도 4a), 100 시간 동안 낮은 과전위(0.1 mV 미만)를 특징으로 하는 매우 안정적인 사이클링 성능을 보였으나, 액체 전해질을 사용한 비교예 1은 더 높은 과전위($\sim 0.2 \text{ mV}$)를 나타내었다.

【0372】 또한, 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질의 뛰어난 Li 도금/박리 순환성은 사이클 테스트 후 전기화학적 임피던스 분광학(EIS) 분석을 수행

한 결과(도 4b), 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질을 사용한 셀은 비교예 1의 액체 전해질을 사용한 셀(498 Ω)보다 낮은 계면 저항(173 Ω)을 나타내었다.

【0373】 결과적으로, 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질에서 사이클링 Li 금속은 매끄러운 표면을 보인 반면, 액체 전해질에서 사이클링 Li 금속은 불규칙하고 거친 덴드라이트를 나타내었다(도 4c).

【0374】 실험예 5

【0375】 상기 복합 전해질과 리튬 금속 애노드 사이의 계면 호환성을 분석하기 위하여 상기 복합 전해질을 이용한 Li 금속 풀 셀 및 애노드 프리 셀의 전기화학적 성능을 평가하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

【0376】 도 5는 본 발명의 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질 및 비교예 1(Liquid electrolyte)의 액체 전해질을 이용한 Li 금속 풀 셀(N/P 비율 = 1.0)의 (a) 전압 프로파일, (b) 0.5 C 및 실온 조건에서 사이클링 성능, (c) 0.4 mA cm⁻²의 고정 충전 전류 밀도 및 0.4~8.0 mA cm⁻²의 방전 전류 밀도에서 속도 성능 그래프, (d) 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질 및 비교예 1(Liquid electrolyte)의 액체 전해질을 이용한 애노드 프리 셀(LFP 음극||Cu 포일)의 사이클링 성능(압도: 파우치형 셀)을 나타낸 것이다.

【0377】 상기 도 5a-c에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질을 이용한 Li 금속 풀 셀이 비교예 1(Liquid electrolyte)보다 1st 충방

전 프로파일에서 비용량 발현이 우수하였고(도 5a), 장수명 확보가 가능하였으며(도 5b), 다양한 율속에서 더욱 우수한 용량발현이 가능(도 5c)함을 알 수 있다.

【0378】 고에너지밀도 전고체전지의 상용화 가능성을 밝히기 위해, ACSE-TFSI (LFP 음극|ACSE-TFSI|Ag 코팅 구리(Cu) 호일)를 사용하는 애노드 프리 파우치형 셀을 제작하고 사이클링한 결과(도 5d), 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질을 이용한 애노드 프리 파우치형 ACSE-TFSI 셀은 0.1 C 및 상온에서 50 사이클 후 83.0%의 상당한 용량 유지율로 LFP 음극에서 거의 구현되는 반면, 비교예 1의 액체 전해질을 이용한 셀은 심각한 용량 저하를 겪었다. 따라서 ACSE-TFSI는 전극과의 계면 안정성에 유리한 영향을 미치고 Li^+ 수송을 가속화하는 실행 가능한 단일 이온 전도체임을 확인할 수 있었다. 또한, 파우치형 풀 셀의 중량/부피 에너지 밀도는 4.0 mAh cm^{-2} 의 높은 면적 용량에서 $374.8 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$ (비교예 1) 및 $594.8 \text{ Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$ (실시예 1)에 도달하는 것으로 추정되었다.

【0379】 이를 통해, 다중 셀 스택 구성을 도입함으로써 셀 에너지 밀도 값을 더욱 높이고, 생성된 완전 셀에서 포장 물질의 중량/부피 부분을 줄일 수 있음을 확인할 수 있었다.

【0380】 실험예 6

【0381】 다양한 분야에 사용되는 배터리는 우수한 전기화학적 성능과 더불어 안전성도 필수 조건이기 때문에 상기 실시예 1에서 제조된 복합 전해질(ACSE-TFSI)을 이용하여 프린팅 기법으로 제조된 애노드 프리 전고체 배터리의 안전성을 평가하기 위해 다양한 안전성 테스트를 실시하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

【0382】 도 6은 본 발명의 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질을 이용한 중 접힌(multiple-folded) 애노드 프리 전지의 (a) 굽힌 상태, (b) 수평으로 반으로 자른 후 및 (c) 화염에 노출된 후 사진 이미지를 나타낸 것이다.

【0383】 상기 도 6에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1(ACSE-TFSI)에서 제조된 복합 전해질을 이용한 애노드 프리 전지는 ACSE-TFSI가 LED 램프에 전원을 공급하였고, 여러번 접히거나(도 6a), 반으로 잘리거나(도 6b) 화염에 노출된 후(도 6c)에도 폭발 없이 LED 램프에 계속 전원을 공급함을 확인할 수 있다.

【0384】 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 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

양이온성 공유 유기 골격 구조체;

양이온성 공중합체; 및

액체 전해질;을 포함하는 복합 전해질.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 공유 유기 골격체는 ① 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 ② 제2 반복단위를 포함하고,

상기 제1 양이온성 작용기는 피리딘(pyridine) 및 이미다졸(imidazole)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 제1 반복단위는 상기 제1 양이온성 작용기의 짝음이온으로 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI $^-$), $-\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (OTf $^-$), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ (BETI $^-$) 및 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 복합 전해질.

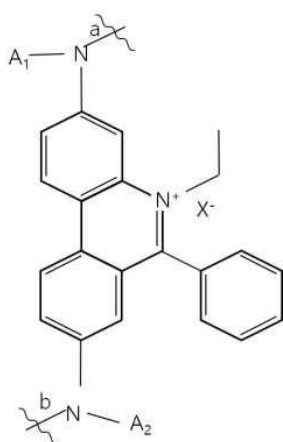
【청구항 3】

제1항에 있어서,

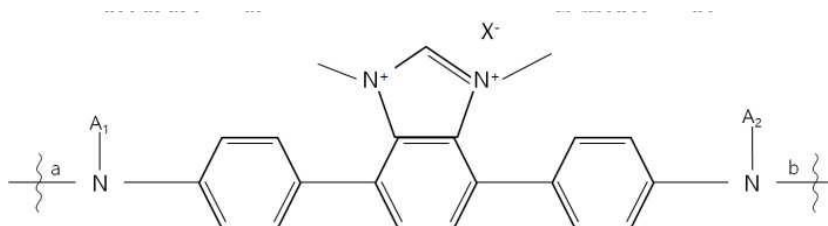
상기 양이온성 공유 유기 골격체는 ① 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 ② 제2 반복단위를 포함하고,

상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표현되는 복합 전해질.

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



(화학식 1-1 내지 1-2에서, 결합 a 및 결합 b는 서로 독립적으로 단일 결합 또는 이중 결합이고, 결합 a가 단일 결합이면, A₁는 수소이고, 결합 a가 이중 결합이면, A₁는 존재하지 않고, 결합 b가 단일 결합이면, A₂는 수소이고, 결합 b가 이중 결합이면, A₂는 존재하지 않고, X는 Br⁻, OTf⁻ 또는 TFSI⁻ 이다.)

합 b_1 이 이중결합이면, R_8 은 존재하지 않고, 결합 b_2 이 이중결합이면, R_8 은 수소이고, 결합 c_1 및 결합 c_2 는 모두 이중 결합은 아니지만, 적어도 하나는 이중결합이고, 결합 c_1 이 이중결합이면, R_9 은 존재하지 않고, 결합 c_2 이 이중결합이면, R_9 은 수소이다.)

【청구항 5】

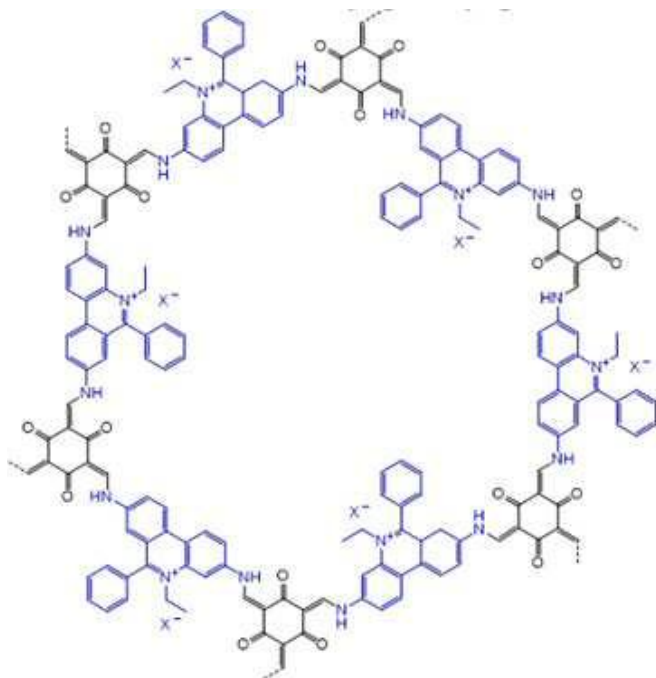
제1항에 있어서, 상기 양이온성 공유 유기 골격체는 ① 제1 양이온성 작용기를 포함하는 제1 반복단위 및 ② 제2 반복단위를 포함하고,

상기 제2 반복단위는 1,3,5-트리포르밀플로로글루시놀(1,3,5-tri formyl phl orogl uci nol), 2,4,6-트리메틸벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethyl benzene-1,3,5-tricarbaldehyde) 및 2,4,6-트리메톡시벤젠-1,3,5-트리카르보알데히드(2,4,6-trimethoxybenzene-1,3,5-tricarbaldehyde)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 제2 단량체로부터 유래된 복합 전해질.

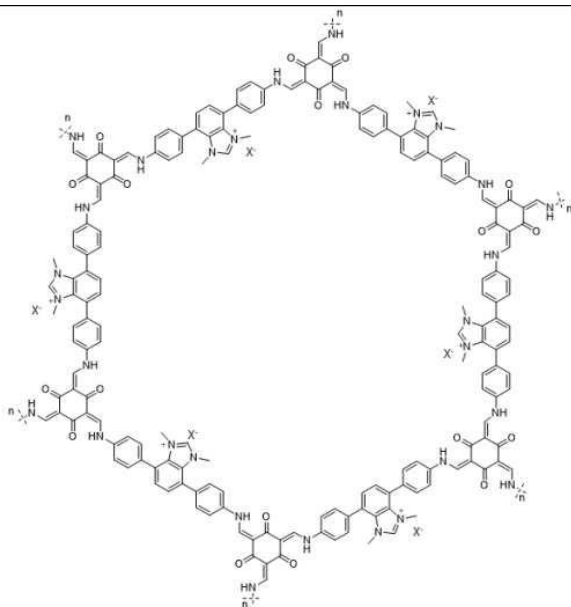
【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 양이온성 공유 유기 골격 구조체는 하기 화학식 3-1, 화학식 3-2, 화학식 3-3, 화학식 3-4, 화학식 3-5 또는 화학식 3-6으로 표현되는 반복단위를 포함하는 복합 전해질.

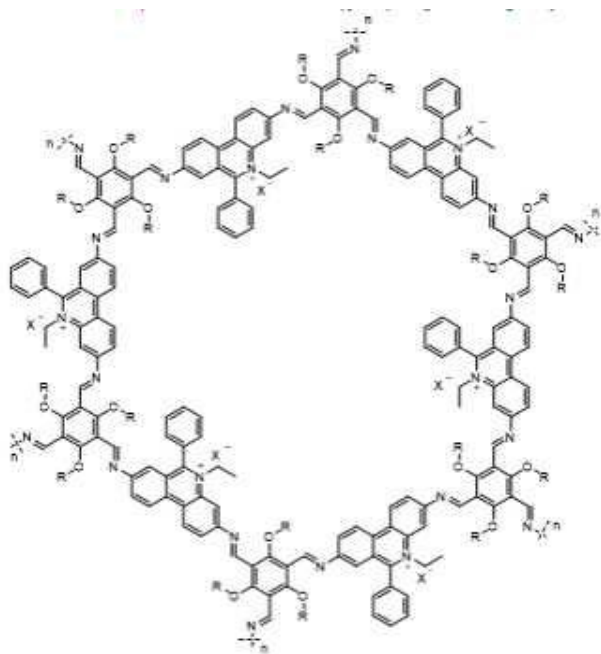
[화학식 3-1]



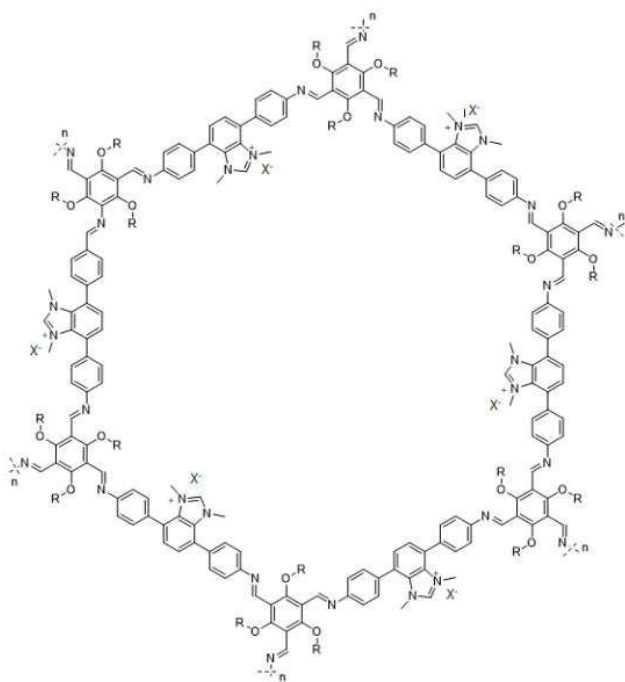
[화학식 3-2]



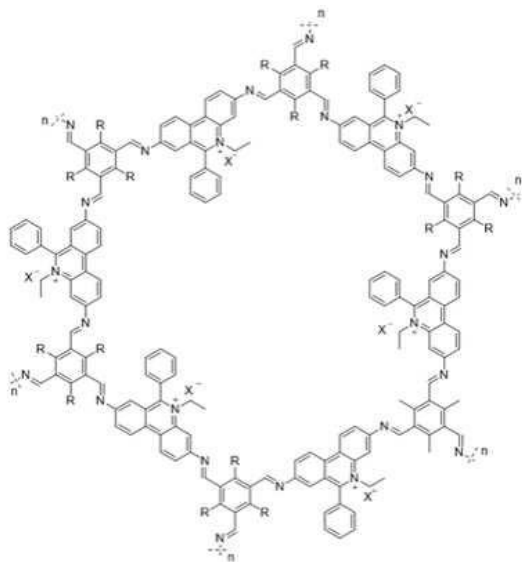
[화학식 3-3]



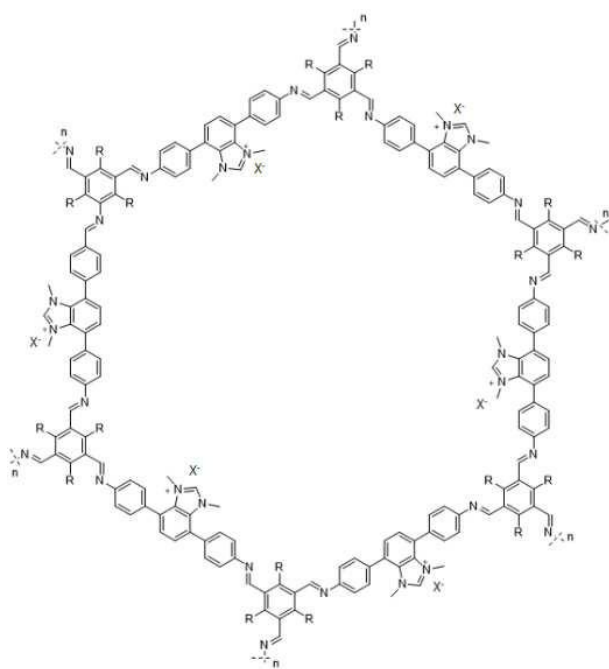
[화학식 3-4]



[화학식 3-5]



[화학식 3-6]



(화학식 3-1 내지 3-6에서, R은 메틸기 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, X^- 는 Br^- , OTf^- 또는 TFSI^- 이다.)

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 공유 유기 골격체의 함량은 5 내지 30 중량부인 복합 전해질.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체 및 양이온성 단량체로부터 중합되어 형성된 것이고,

상기 양이온성 공중합체는 상기 중합성 단량체로부터 유래한 제3 반복단위 및 상기 양이온성 단량체로부터 유래한 제4 반복단위를 포함하고,

상기 중합성 단량체는 아크릴기(acrylic group), 아미드기(amide group), 니트릴기(nitrile group), 디아조기(diazo group), 아지드기(azide group), 아크릴레이트기(acrylate group), 아크릴아미드기(Acrylamide group) 및 아크릴로니트릴기(Acrylonitrile group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 중합 가능 작용기를 포함하는 복합 전해질.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체 및 양이온성 단량체로부터 중합되어 형성된 것이고,

상기 양이온성 공중합체는 상기 중합성 단량체로부터 유래한 제3 반복단위 및 상기 양이온성 단량체로부터 유래한 제4 반복단위를 포함하고,

상기 중합성 단량체는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane propoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 복합 전해질.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체 및 양이온성 단량체로부터 중합되어 형성된 것이고,

상기 양이온성 공중합체는 상기 중합성 단량체로부터 유래한 제3 반복단위 및 상기 양이온성 단량체로부터 유래한 제4 반복단위를 포함하고,

상기 제3 반복단위 및 상기 제4 반복단위의 몰비는 100 : 100 내지 900인 복합 전해질.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체 및 양이온성 단량체로부터 중합되어 형성된 것이고,

상기 양이온성 단량체는 양이온; 및 상기 양이온의 짝음이온으로서 음이온;을 포함하고,

상기 양이온은 포스포늄 양이온, 옥소늄 양이온, 설푸늄 양이온, 플루오로늄 양이온, 클로로늄 양이온, 브로모늄 양이온, 요오도늄 양이온, 셀레오늄 양이온, 텔루로늄 양이온, 아르소늄 양이온, 스티보늄 양이온, 비스무토늄 양이온; 이미늄 양이온, 디아제늄 양이온, 니트로늄 양이온, 디아조늄 양이온, 니트로소늄 양이온, 하이드라조늄 양이온, 디아제늄 양이온, 디아조늄 양이온, 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 암모늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 구아니디늄 양이온, 이소우로늄 양이온 및 이소티오우로늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI^-), $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, CH_3CO_2^- 및 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 복합 전해질.

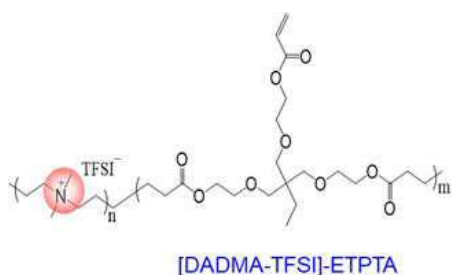
상기 양이온성 공중합체는 중합성 단량체 및 양이온성 단량체로부터 중합되어 형성된 것이고,

상기 양이온성 단량체는 디알릴디메틸암모늄 비스트리플루오로메탄술포네이트(DADMA-TFSI), 디알릴디메틸암모늄 클로라이드(DADMA-Cl), 디알릴디메틸암모늄 브로마이드(DADMA-Br) 및 디알릴디메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(DADMA-PF₆)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 복합 전해질.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 양이온성 공중합체는 하기 화학식 4로 표현되는 복합 전해질.

[화학식 4]



(화학식 4에서, n 은 10,000 내지 500,000의 정수이고, m 은 10,000 내지 500,000의 정수이고, $n+m = 20,000$ 내지 1,000,000의 정수이다.)

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 양이온성 공중합체의 함량은 1 내지 25 중량부인 복합 전해질.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 상기 양이온성 공중합체 및 상기 액체 전해질은 5 내지 25 : 95 내지 75 중량비로 포함되는 복합 전해질.

【청구항 16】

제1항에 있어서, 상기 복합 전해질 전체 100 중량부에 대하여 상기 액체 전해질의 함량은 55 내지 80 중량부인 복합 전해질.

【청구항 17】

제1항에 있어서, 상기 액체 전해질은 용매; 및 리튬염;을 포함하고,

상기 용매는 카보네이트계 화합물, 에테르계(ether) 화합물, 및 플라스틱 결정(plastic crystal)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 리튬염은 LiFSI, LiTFSI, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆,

$\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_{10}$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 복합 전해질.

【청구항 18】

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 복합 전해질을 포함하는 전지.

【청구항 19】

제18항에 있어서, 상기 복합 전해질의 두께는 30 내지 200 μm 인 전지.

【청구항 20】

제18항의 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치.

【청구항 21】

(a) 중합성 단량체, 양이온성 단량체 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 전해질을 수득하는 단계;

(b) 상기 겔 전해질 및 양이온성 공유 유기 골격 구조체를 혼합하여 복합 페이스트를 수득하는 단계; 및

(c) 상기 복합 페이스트를 중합시키는 단계;를 포함하는 복합 전해질의 제조 방법.

【청구항 22】

제21항에 있어서, 상기 겔 전해질은 개시제를 더 포함하는 복합 전해질의 제조 방법.

【청구항 23】

제21항에 있어서, 상기 (c) 단계는 상기 복합 페이스트를 제1 전극 일면에 도포한 후, 중합시켜 금속/전해질 복합체를 수득하는 것인 복합 전해질의 제조 방법.

【청구항 24】

제21항에 있어서, 상기 도포는 인쇄 공정을 이용하여 수행되는 복합 전해질의 제조 방법.

【청구항 25】

제24항에 있어서, 상기 인쇄는 슬롯다이 코팅, 바 코팅, 콤마 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 코팅 및 브러시로 이루어진 군으로부터 선택

되는 어느 하나 이상의 방법으로 수행되는 복합 전해질의 제조방법.

【청구항 26】

제21항에 있어서, 상기 중합은 자외선, 가시광선, 레이저 빔, 방사선 및 전자빔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 광을 이용한 광중합인 복합 전해질의 제조방법.

【요약서】

【요약】

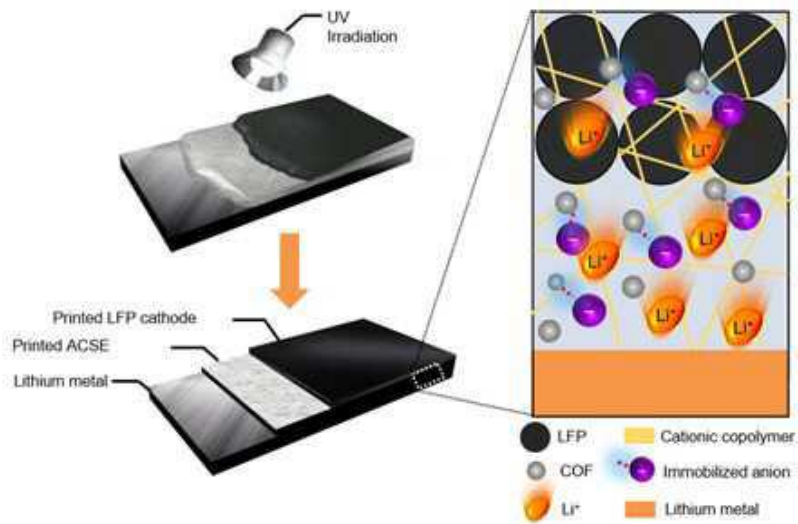
본 발명은 복합 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 복합 전해질은 높은 양이온 수송 계수를 확보하여, 음이온과 리튬 금속 간의 부반응 및 리튬 덴드라이트를 억제하여 전지의 장수명과 안전성을 나타낼 수 있다.

【대표도】

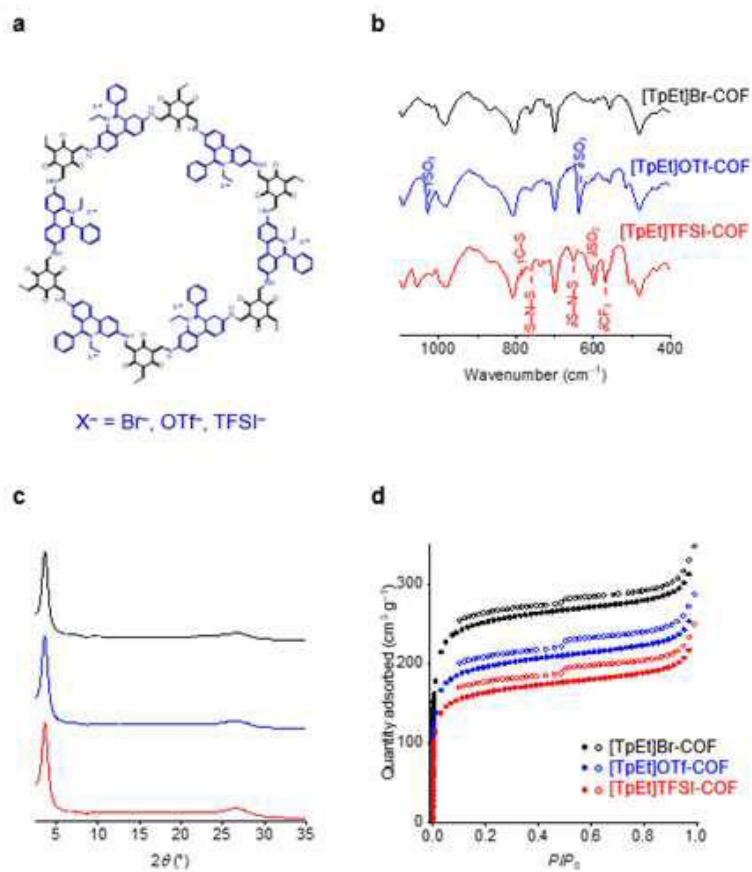
도 1

【도면】

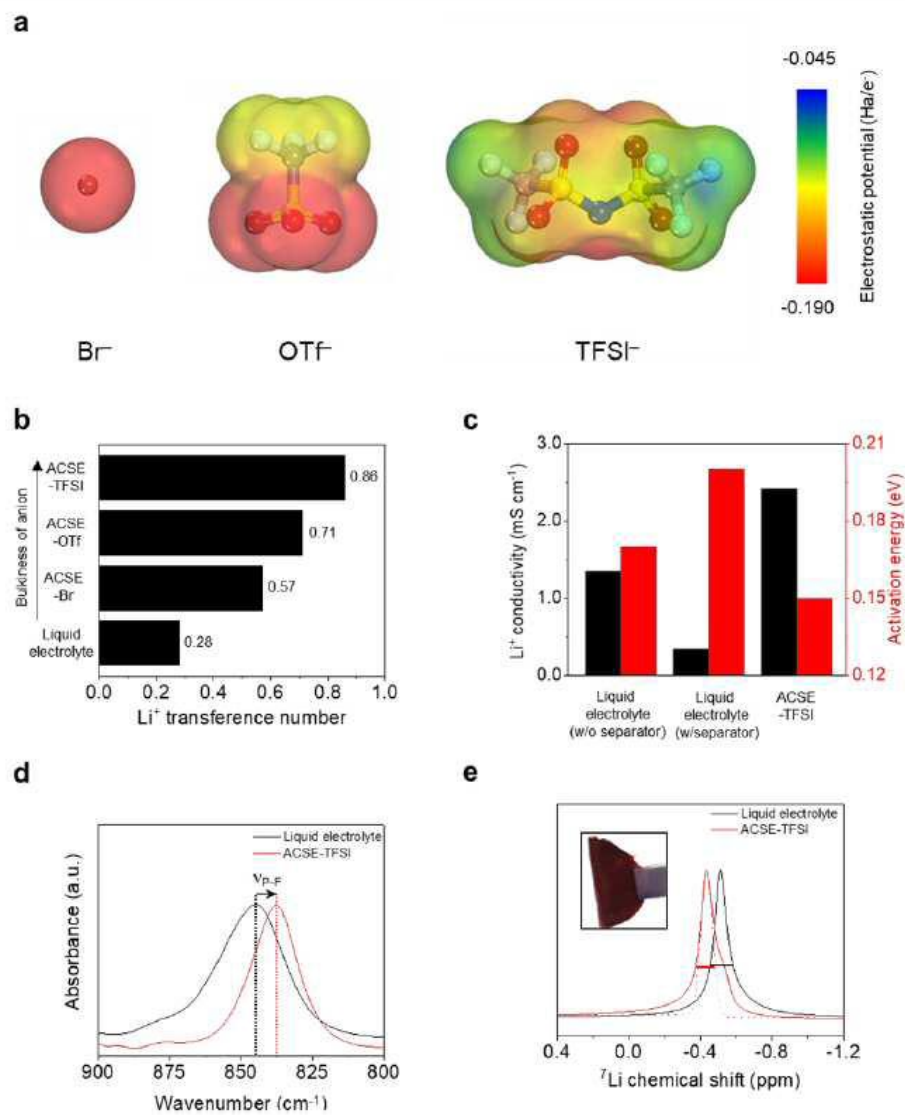
【도 1】



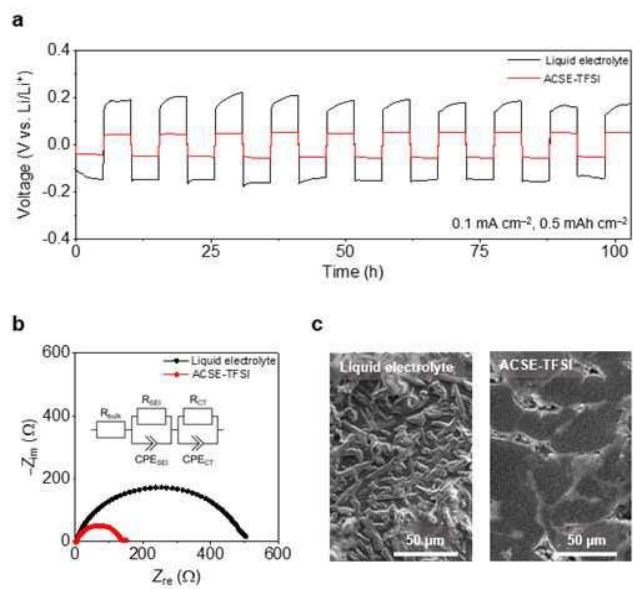
【도 2】



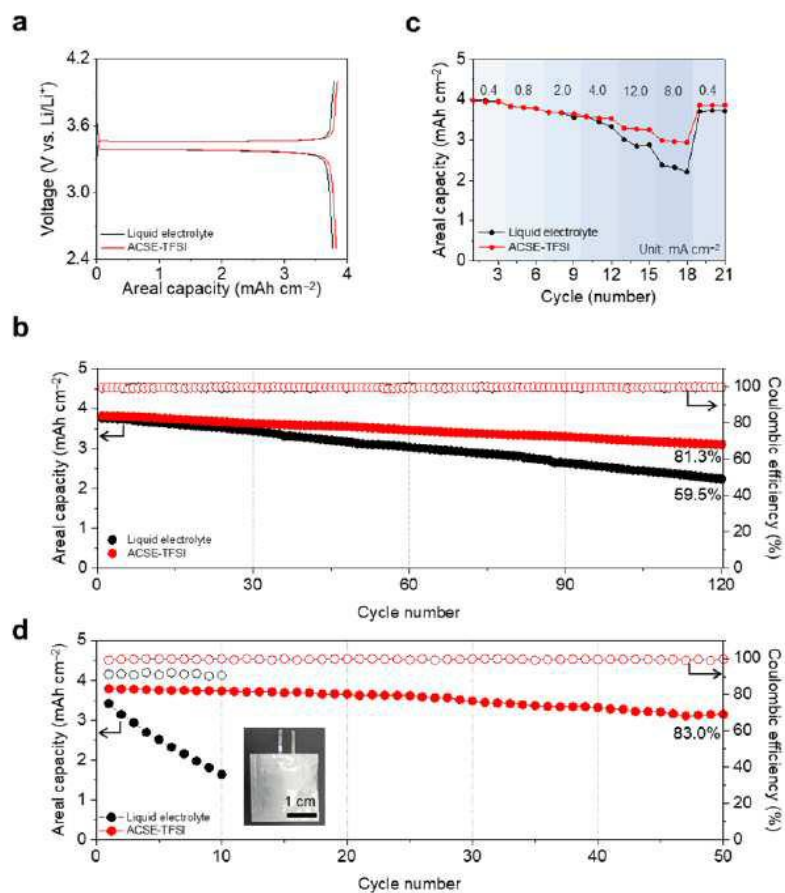
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

