



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0146302  
(43) 공개일자 2022년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/056 (2022.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0114447  
(22) 출원일자 2021년08월30일  
심사청구일자 2021년08월30일  
(30) 우선권주장  
1020210052976 2021년04월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
오경석  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 406호  
이상영  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 207호  
(74) 대리인  
특허법인 플러스

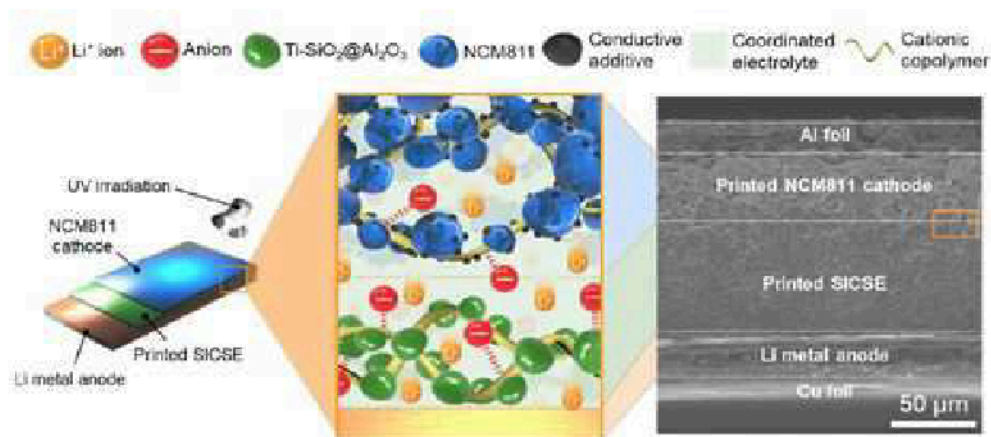
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 단이온 전도성 고분자 고체전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 단이온 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 망상 고분자, 무기나노입자 및 전해질을 포함하며, 상기 망상 고분자는 양이온기를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)  
H01M 4/0414 (2013.01)  
H01M 4/1391 (2013.01)  
H01M 4/505 (2013.01)  
H01M 4/525 (2013.01)  
H01M 4/62 (2013.01)  
H01M 2300/0085 (2013.01)  
H01M 2300/0091 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128100
과제번호	2021R1A2B5B03001615
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro) 단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템 (1/3)
기 여 율	40/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130149
과제번호	2018M3D1A1058744
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	초이온 전도체의 고체전해질 적용 연구
기 여 율	30/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.01.16 ~ 2022.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134112
과제번호	2017M1A2A2087812
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	결정질 실리콘 태양전지-프린터블 이차전지 기반 모노리틱 유연 전원 시스템 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.01.20 ~ 2022.01.19

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

망상 고분자, 무기나노입자 및 전해질을 포함하며,  
상기 망상 고분자는 양이온기를 함유하는 구조단위를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 양이온기는 4급 암모늄기를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 무기나노입자는 양이온성 무기나노입자인 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 망상 고분자는 양이온성 단량체와 다관능성 단량체가 포함된 광경화성 조성물로부터 중합된 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,  
상기 광경화성 조성물 전체 몰 함량 대비 상기 양이온성 단량체의 몰 함량의 비율은 10 내지 70 몰%를 포함하는, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,  
상기 양이온성 단량체는 2 이상의 중합성 관능기를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 7

제4항에 있어서,  
상기 다관능성 단량체는 폴리에스테르계 아크릴 화합물인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 8

제4항에 있어서,  
상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 상기 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서 무기나노입자 10 내지 300 중량부, 전해질 50 내지 300 중량부를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 9

제3항에 있어서,  
상기 양이온성 무기나노입자는 금속 산화물 층으로 도포된 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 산화물 층은 이산화티타늄 및 이산화규소를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고체전해질의 이온 전도도는  $1.0 \times 10^{-7}$  내지  $1.0 \times 10^{-2}$  S/cm이며, 리튬 이온 수송수(Li<sup>+</sup> transference number)은 0.5 내지 1.0 인 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질.

#### 청구항 12

제 1항 내지 제 11항의 어느 한 항에 따른 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 리튬 금속 전지는 4.0 V 이상에서 작동 가능한 것인, 리튬 금속 전지.

#### 청구항 14

다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 경화성 조성물에 무기나노입자를 혼합하는 단계; 및

상기 무기나노입자가 분산된 경화성 조성물을 경화하는 단계;를 포함하는, 단이온 전도성 고분자 고체전해질의 제조방법.

#### 청구항 15

다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 제1경화성 조성물에 무기나노입자를 혼합하는 단계;

상기 무기나노입자가 분산된 경화성 조성물을 리튬 금속층 상에 프린팅하여 경화성 조성물 층을 제조하는 단계;

상기 제1경화성 조성물 층을 경화하여 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 제조하는 단계;

상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질 상에 양극 활물질, 도전재 및 제2경화성 조성물을 포함하는 양극 슬러리를 프린팅하여 양극 층을 제조하는 단계; 및

상기 양극 층을 경화하는 단계;

를 포함하는, 전고체 리튬금속전지의 제조방법.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 제2경화성 조성물은 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는, 단이온 전도성 고분자 고체 전해질의 제조방법.

#### 청구항 17

제 14항에 있어서,

상기 경화는 광조사로 경화되는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체전해질의 제조방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 단이온 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 리튬이온전지는 비교적 높은 에너지밀도와 수명특성을 갖고 있어 휴대폰 및 노트북 등에 사용되는 소형 전지부터 전기자동차 및 대용량 에너지 저장장치(ESS: Energy Storage System)에 사용되는 중대형 전지까지 산업 전반에 걸쳐 두루 쓰이고 있다.
- [0003] 하지만 리튬이온전지는 가연성의 유기 액체 전해질을 사용하고 있어 과충전이나 내부단락 등으로 인한 열 폭주 발생 시 전극과 전해질의 분해반응이 일어나 화재나 폭발에 이르게 되는데 이러한 문제를 해결하기 위해 액체 유기 전해질을 고체 전해질로 대체한 전고체 리튬금속전지(All-solid-state Lithium-metal battery)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0004] 상기 전고체 리튬금속전지에 적용되는 전해질은 무기물 고체 전해질 및 고분자 고체 전해질이 사용된다. 상기 무기물 고체 전해질은 높은 양이온 수송 계수 및 이온전도도를 가지고 있으나, 셀 제조 및 구동 과정에서 고온 고압이 요구되며, 전극과의 높은 계면저항, 리튬 금속 음극과의 불안정성 등의 문제점이 있다. 특히, 무기물 고체 전해질이 가진 경계면 결함(Grain boundary defect)으로 발생된 빈 공간(Void)을 통해 덴드라이트가 성장할 수 있는 문제점이 있다.
- [0005] 그에 반해 상기 고분자 고체 전해질은 유연성, 경량성, 가공성, 저비용 측면에서 무기물 고체 전해질보다 우수한 장점이 있다. 다만, 일반적으로 고분자 고체 전해질은 리튬 양이온과 그 대응 음이온이 모두 유동적인 이중이온 전도체(dual-ion conductor)를 포함하기 때문에 상대적으로 리튬이온 수송수(Li-ion transference number)가 낮다. 이와 같은 현상은, 상기 리튬 양이온이 고분자 매트릭스의 루이스 염기 위치(Lewis basic site)와 결합되므로 음이온보다 유동성이 저하되어 나타나는 현상이다. 이에 따라, 이중이온 전도체의 리튬이온 수송수는 일반적으로 0.5 이하의 값을 가진다.
- [0006] 또한, 상기 고분자 고체 전해질에서 리튬이온과 그 대응 음이온은 방전 시 서로 반대방향으로 움직이고, 음이온은 음전극 쪽으로 축적되는 경향을 가질 수 있어 농도구배와 셀 분극이 일어나며, 이 현상이 지속되면 전지 성능의 열화가 나타날 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제 10-2021-0015103 호 (2021.02.10.)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 이온전도도 및 리튬이온수송수가 우수한 단이온 전도성 고체 전해질을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 전극과의 높은 계면저항 및 리튬금속음극과의 불안정성을 해결하고, 상온 상압에서 간단한 공정으로 전고체 리튬금속전지를 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 망상 고분자, 무기나노입자 및 전해질을 포함하며, 상기 망상 고분자는 양이온기를 함유하는 구조단위를 포함하는 것인, 단이온 전도성 고분자 고체 전해질을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온기는 4급 암모늄기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 무기나노입자는 양이온성 무기나노입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 망상 고분자는 양이온성 단량체와 다관능성 단량체가 포함된 광경화성 조성물로부터 중합된 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 광경화성 조성물 전체 몰 함량 대비 상기 양이온성 단량체의 몰 함량의 비율은

10 내지 70 몰%를 포함하는 것일 수 있다.

- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온성 단량체는 2 이상의 중합성 관능기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다관능성 단량체는 폴리에스테르계 아크릴 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 상기 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서 무기나노입자 10 내지 300 중량부, 전해질 50 내지 300 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온성 무기나노입자는 금속 산화물 층으로 도포된 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 금속 산화물 층은 이산화티타늄 및 이산화규소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고체전해질의 이온 전도도는  $1.0 \times 10^{-7}$  내지  $1.0 \times 10^{-2}$  S/cm이며, 리튬 이온 수송수( $\text{Li}^+$  transference number)은 0.5 내지 1.0 인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 리튬 금속 전지는 4.0 V 이상에서 작동 가능한 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에 따라, 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 경화성 조성물에 무기나노입자를 혼합하는 단계; 및 상기 무기나노입자가 분산된 경화성 조성물을 경화하는 단계;를 포함하는, 단이온 전도성 고분자 고체전해질의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에 따라, 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 제1경화성 조성물에 무기나노입자를 혼합하는 단계; 상기 무기나노입자가 분산된 경화성 조성물을 리튬 금속층 상에 프린팅하여 경화성 조성물 층을 제조하는 단계; 상기 제1경화성 조성물 층을 경화하여 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 제조하는 단계; 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질 상에 양극 활물질, 도전제 및 제2경화성 조성물을 포함하는 양극 슬러리를 프린팅하여 양극 층을 제조하는 단계; 및 상기 양극 층을 경화하는 단계;를 포함하는 전고체 리튬 금속전지의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 제2경화성 조성물은 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 경화는 광조사로 경화되는 것을 포함하는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 단이온 전도성 고체전해질은 이온전도도 및 리튬이온수송수가 우수하면서 기계적 강도 및 유연성 또한 우수한 장점이 있다.
- [0028] 또한 본 발명에 따른 전고체 리튬금속전지의 제조방법은 프린팅 기법을 사용함으로써, 상온 상압에서도 제조가 가능하며, 상기 기법을 통해 전해질과 전극의 계면을 일체화시킬 수 있어 음극과의 계면저항이 낮고, 전고체 리튬금속전지에서 덴드라이트 발생을 억제할 수 있다.
- [0029] 또한 본 발명에 따른 전고체 리튬금속전지는 6V까지 안정한 산화안정성으로 인해, NCM811 등과 같이 고용량 양극재를 사용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 전고체 리튬금속전지의 모식도 및 단면 SEM 이미지이다.
- 도 2는 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5의 고체전해질 페이스트의 점도를 측정한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1과 실시예 6의 금속 산화물의 제타전위 및 FT-IR을 측정한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 고체전해질의 전압에 따른 전류밀도를 측정한 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1과 비교예 4의 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 스펙트럼 그래프이다.



도 6은 실시예 1의 고체전해질 페이스트를 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0032] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0033] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0034] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0035] 종래의 고체전해질은 리튬 양이온과 그 대응 음이온이 모두 유동적인 이중이온 전도체(dual-ion conductor)를 포함한다. 상기 리튬 양이온은 고분자 매트릭스의 루이스 염기 위치(Lewis basic site)와 결합되므로 음이온보다 유동성이 상대적으로 낮을 수밖에 없다.
- [0036] 이에 본 발명자는 고체전해질의 이온전도도가 우수하고 높은 리튬이온수송수를 가지도록 하기 위해, 고분자 고체전해질이 망상 고분자, 무기나노입자 및 전해질을 포함하며, 상기 망상 고분자는 양이온기를 함유하는 구조단위를 포함함으로써, 상기 문제점을 해결하였다.
- [0037] 상기 망상 고분자는 단이온(Single-ion)으로 양이온기만 포함하고 있어, 리튬 양이온의 유동성은 증가시키면서 그 대응 음이온은 고정시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 높은 리튬이온 수송수를 가질 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온기는 4급 암모늄기를 포함하는 것일 수 있다. 비한정적인 일 예에 따르면, 망상 고분자의 구조단위로 함유되는 4급 암모늄기는 고분자 주쇄에 포함될 수 있고,  $^*NR_aR_b^*$ 로 표현될 수 있다.  $R_a$  및  $R_b$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{10}$  알킬이며, 구체적으로,  $R_a$  및  $R_b$ 는 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_4$  알킬일 수 있다.
- [0039] 상기 4급 암모늄기는 4급 암모늄 화합물로부터 유래된 작용기를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 망상 고분자가 상기 4급 암모늄 화합물로부터 유래된 작용기를 포함함에 따라, 상기 대응 음이온을 전기적으로 결합하여 고정시킬 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 망상 고분자는 양이온성 단량체와 다관능성 단량체가 포함된 광경화성 조성물로 중합된 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 양이온기가 균일하게 분산된 망상 고분자가 제공될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 광경화성 조성물 전체 몰 함량 대비 상기 양이온성 단량체의 몰 함량의 비율은 10 내지 70 몰%를 포함할 수 있으며, 구체적으로, 30 내지 60 몰%를 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로, 45 내지 55 몰%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 양이온성 단량체의 몰 함량(%)의 비율이 상기 범위를 만족함에 따라 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질의 리튬이온수송수를 우수하게 하고, 유연성 및 내구성 또한 우수하게 할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온성 단량체는 2 이상의 중합성 관능기를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 2 내지 10의 중합성 관능기를 포함할 수 있으며, 구체적으로 2 내지 6의 중합성 관능기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 양이온성 단량체는 2 이상의 중합성 관능기를 가지고 있어, 망상형 형태의 고분자로 제조될 수 있다. 상기 중합성 관능기는 일 예로 아크릴 또는 비닐(Vinyl)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 또한, 상기 양이온성 단량체는 4급 암모늄기를 포함하는 단량체일 수 있다.
- [0046] 구체적으로 상기 2 이상의 중합성 관능기를 가지는 양이온성 단량체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [0047] [화학식 1]
- [0048]  $N^+(R_5)(R_6)(R_7)(R_8)X$
- [0049] (여기서  $R_5$  내지  $R_8$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{30}$  알킬 또는  $C_2$ - $C_{30}$ 알케닐이며,  $R_5$  내지  $R_8$  중 하나는 반드시  $C_2$ - $C_{30}$  알케닐이며,  $X$ 는 할로젠이다.)
- [0050] 구체적으로, 상기 화학식 1에서  $R_5$  또는  $R_6$ 는 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{10}$  알킬이며,  $R_7$  또는  $R_8$ 은 서로 독립적으로  $C_2$ - $C_{10}$  알케닐 일 수 있으며,
- [0051] 구체적으로, 상기 화학식 1에서  $R_1$  또는  $R_2$ 는 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_4$  알킬이며,  $R_7$  또는  $R_8$ 은 서로 독립적으로  $C_2$ - $C_4$  알케닐 일 수 있다.
- [0052] 구체적으로,  $R_7$  및  $R_8$ 은 아크릴 또는 비닐기 일 수 있다.
- [0053] 구체적으로 상기 2 이상의 중합성 관능기를 가지는 양이온성 단량체는 브롬화 디알릴디메틸아민(Diallyldimethyl ammonium bromide) 또는 염화 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethyl ammonium chloride)를 포함 할 수 있으나, 이 또한 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다관능성 단량체는 폴리에스테르계 아크릴 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 폴리에스테르계 아크릴 화합물은 2 이상의 중합성 관능기를 포함하고 있으며, 구체적으로, 2 내지 10의 중합성 관능기를 포함할 수 있으며, 구체적으로 2 내지 6의 중합성 관능기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 비한정적인 일 예에 따르면 상기 폴리에스테르계 아크릴 화합물의 중합성 관능기의 수는 상기 양이온성 단량체의 중합성 관능기의 수보다 많은 것이 바람직할 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 폴리에스테르계 아크릴 화합물은 평균 분자량이 100 내지 1,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로, 100 내지 500 g/mol일 수 있으며, 구체적으로, 100 내지 300 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 구체적으로 상기 폴리에스테르계 아크릴 화합물은 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트(Di(trimethylolpropane) tetraacrylate), 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Diethylene glycol diacrylate), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Diethylene glycol dimethacrylate), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Ethylene glycol dimethacrylate), 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트(Dipropylene glycol diacrylate), 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트(Dipropylene glycol dimethacrylate), 에틸렌글리콜 디비닐 에테르(Ethylene glycol divinyl ether), 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르(Diethylene glycol divinyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate), 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(Dipentaerythritol Pentaacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(Trimethylolpropane trimethacrylate), 프로폭실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Propoxylated trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethylene glycol diacrylate) 및 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Polyethylene glycol dimethacrylate) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 구체적으로, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 디(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트(Di(trimethylolpropane) tetraacrylate), 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(Dipentaerythritol Pentaacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(Trimethylolpropane trimethacrylate), 프로폭실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Propoxylated trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethylene glycol diacrylate) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 구체적으로, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(Trimethylolpropane trimethacrylate), 프로폭실레이티드



트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Propoxylate trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0059] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 상기 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서 무기나노입자 10 내지 300 중량부, 전해질 50 내지 300 중량부를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서 무기나노입자 50 내지 200 중량부, 전해질 90 내지 200 중량부를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서 무기나노입자 70 내지 150 중량부, 전해질 100 내지 150 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질이 상기 중량 범위로 혼합됨에 따라, 이온전도도 및 리튬 이온수송수가 높으며 후술할 프린팅 기법에 도입하기 원활한 점도를 가질 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고체전해질의 점도는  $10^2$  내지  $10^5$  점도(Viscosity, cP)인 것일 수 있으며, 구체적으로,  $10^2$  내지  $10^4$  점도일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 망상 고분자의 중량평균분자량은 10,000 내지 500,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로는 50,000 내지 400,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로는 100,000 내지 350,000 g/mol 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 무기나노입자는 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 실리카( $SiO_2$ ), 티타니아( $TiO_2$ ), 지르코니아(Zirconium dioxide,  $ZrO_2$ ), 산화아연(Zinc oxide,  $ZnO$ ), 산화안티모늄, 산화세륨(Cerium oxide,  $CeO_2$ ), 산화이트륨(Yttrium oxide,  $Y_2O_3$ ), 탈크, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 황성, 점토, 운모, 황산바륨, 제올라이트, 티탄산바륨, 질화붕소, 포스테라이트, 산화란탄륨(Lanthanum oxide,  $La_2O_3$ ), 산화탄탈륨(Tantalum pentoxide,  $Ta_2O_5$ ), 오산화 탄탈륨(Tantalum Pentoxide), 티탄산바륨(Barium titanate,  $BaTiO_3$ ), 바륨 지르코네이트 티타네이트(Barium zirconate titanate, BZT), 하프늄실리케이트(Hafnon,  $HfSiO_4$ ), 란타늄 알루미늄에이트(Lanthanum Aluminate,  $LaAlO_3$ ), 질화규소(Silicon nitride,  $Si_3N_4$ ), 스트론튬 티타네이트(Strontium titanate,  $SrTiO_3$ ), 바륨 스트론튬 티타네이트(barium strontium titanate, BST), 티탄산 지르콘산 연(Lead zirconate titanate, PZT), 티탄산칼슘구리(Calcium copper titanate, CCTO), 산화하프늄( $HfO_2$ ), 아파타이트, 수산화인회석( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), 인산3칼슘( $Ca_3(PO_4)_2$ ), 바이오글라스( $CaO-SiO_2-P_2O_5$  및  $Na_2O-CaO-SiO_2$ ), 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬포스페이트, 리튬 포스포로나이트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄 설파이드 및 리튬 포스포설파이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 무기나노입자는, 분말, 와이어, 튜브, 섬유, 니들 등의 형태를 가질 수 있고, 상기 무기나노입자의 크기는, 1 nm 내지 900 nm일 수 있다. 상기 크기는, 입자의 형태에 따라 입경, 직경, 길이, 두께 등을 의미할 수 있다.
- [0065] 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 상기 무기나노입자를 더 포함함에 따라 이온전도성이 우수해지며, 액체전해질과 달리 별도의 에이징을 갖지 않고 전지 내에서 이온전도성을 확보할 수 있는 장점이 있다.
- [0066] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 무기나노입자는 양이온성 무기나노입자인 것일 수 있다.
- [0067] 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 상기 양이온성 무기나노입자를 포함함에 따라, 상기 대응 음이온과 더욱 강하여 결합할 수 있고, 리튬이온 수송수의 값이 더욱 향상될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온성 무기나노입자는 상기 무기나노입자 표면에 금속 산화물 층으로 도포된 것을 포함할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 금속 산화물은 산화규소, 산화티타늄, 산화보론, 산화이트륨, 산화마그네슘, 산화철, 산화지르코늄, 산화그로늄, 산화주석, 산화하프늄, 산화베릴륨 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 구체적으로 산화규소, 산화티타늄, 산화보론, 산화마그네슘, 산화철, 산화지르코늄 및 산화주석 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 구체적으로, 산화규소, 산화티타늄, 산화보론, 산화마그네슘 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것

은 아니다.

- [0070] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 금속 산화물 층은 이산화티타늄 및 이산화규소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 상기 금속 산화물 층은 이산화티타늄 및 이산화규소를 포함함에 따라, 상기 무기나노입자의 표면이 더욱 우수한 양전하를 띌 수 있어, 리튬이온 수송수가 매우 우수할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양이온 전도성 고분자 고체전해질의 이온 전도도는  $1.0 \times 10^{-7}$  내지  $1.0 \times 10^{-2}$  S/cm일 수 있으며, 구체적으로  $1.0 \times 10^{-6}$  내지  $1.0 \times 10^{-3}$  S/cm 일 수 있으며, 구체적으로,  $1.0 \times 10^{-5}$  내지  $1.0 \times 10^{-3}$  S/cm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 또한, 상기 양이온성 전도성 고분자 고체전해질의 리튬 이온 수송수(Li<sup>+</sup> transference number)는 0.5 내지 1.0 일 수 있으며, 구체적으로, 0.7 내지 1.0 일 수 있으며, 구체적으로 0.9 내지 1.0 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 포함하는, 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.
- [0075] 상기 리튬 금속 전지는 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 포함함에 따라, 높은 이온전도도 및 리튬 이온 수송수를 구현할 수 있고, 고전압에서도 작동이 가능하다.
- [0076] 상기 작동 가능한 전압의 범위로는 4 V 이상일 수 있으며, 구체적으로 5 V 이상일 수 있으며, 구체적으로 6 V 이상일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 이제, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0078] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질은 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 경화성 조성물에 무기나노입자를 혼합하는 단계; 및 상기 무기나노입자가 분산된 경화성 조성물을 경화하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0079] 상기 다관능성 단량체, 양이온성 단량체, 전해질 및 광개시제 대한 각각의 설명은 앞서 기재하였으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0080] 상기 전해질은 일반적으로 사용되는 전해질이라면 제한되지 않으나, 구체적으로 리튬염이 용해된 혼합용액일 수 있으며, 상기 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF<sub>6</sub>), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF<sub>4</sub>), 리튬헥사플루오르안티모네이트(LiSbF<sub>6</sub>), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF<sub>6</sub>), 리튬디플루오르메탄설포네이트(LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>), 과염소산리튬(LiClO<sub>4</sub>), 리튬알루미늄네이트(LiAlO<sub>2</sub>), 리튬테트라클로로알루미늄네이트(LiAlCl<sub>4</sub>), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트(LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 및 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있으며, 구체적으로 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF<sub>4</sub>), 과염소산리튬(LiClO<sub>4</sub>) 및 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI)중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 또한 상기 경화성 조성물에 광개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 광개시제는, 광 조사 시 라디칼이 발생되어 광경화 반응을 발생시키는 것으로, 예를 들어, 상기 광개시제는 안트라퀴논(Anthraquinone), 안트라퀴논-2-술폰산나트륨염 모노하이드레이트(Anthraquinone-2-sulfonic acid, sodium salt monohydrate), (벤젠) 트리카르보닐 크로뮴 [(Benzene) tricarbonylchromium], 벤질(Benzil), 벤조인 에틸 에테르(Benzoin ethyl ether), 벤조인 이소부틸 에테르(Benzoin isobutyl ether), 벤조인 메틸 에테르(Benzoin methyl ether), 벤조페논(Benzophenone), 4-벤조일비페닐(4-benzoylbiphenyl), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논[4,4'-bis(diethylamino)benzophenone], 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논[4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone], 디벤조수베레논 (Dibenzosuberone), 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), 3,4-디메틸벤조페논(3,4-dimethylbenzophenone), 3'-히드록시아세토펜 (3'-hydroxyacetophenone), 2-히드록시-2-메틸 프로피오펜(2-hydroxy-2-methyl propiophenone), 2-히드록시-4'-(2-히드록시에톡시)-2-메틸 프로피오펜[2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methyl propiophenone], 1-히드록시시클로헥시페닐 케톤(1-hydroxycyclohexylphenyl ketone), 메틸벤조일 포르메이트 (Methylbenzoyl formate), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드[Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-
- [0082]

phosphineoxide], 포스핀 옥사이드 페닐 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일) [Phosphine oxide phenyl bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)], 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판논 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논 2-benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)phenyl]-1-butanone, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온 [2-dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-one], 비스(5-2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄 [Bis(.eta.5-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3(1h-pyrrol-1-yl)-phenyl)titanium], 2-이소프로필 티옥산톤 (2-isopropyl thioxanthone), 2-에틸 안트라퀴논 (2-ethyl anthraquinone), 2,4-디에틸 티옥산톤 (2,4-diehyl thioxanthone), 벤질 디메틸케탈(benzil dimethyl ketal), 벤조페논(Benzophenone), 4-클로로 벤조페논(4-chloro benzophenone), 메틸-2-벤조일 벤조에이트(Methyl-2-benzoylbenzoate), 4-페닐 벤조페논(4-phenyl benzophenone), 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4'-5,5'-테트라페닐-1,2'-비-이미다졸 [2,2'-bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,2'-bi-imidazole], 2,2',4-트리스(2-클로로페닐)-5-(3,4-디메톡시페닐)-4',5'-디페닐-1,1'-비이미다졸 [2,2',4-tris(2-chlorophenyl)-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-4',5'-diphenyl-1,1'-biimidazole], 4-페녹시-2',2'-디클로로 아세토페논(4-phenoxy-2',2'-dichloro acetophenone), 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트[Ethyl-4-(dimethylamino)benzoate], 이소아밀 4-(디메틸아미노)벤조에이트[Isoamyl 4-(dimethylamino)benzoate], 2-에틸 헥실-4-(디메틸아미노)벤조에이트[2-ethyl hexyl-4-(dimethylamino)benzoate], 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 [4,4'-bis(diethylamino)benzophenone], 4-(4'-메틸페닐티오)-벤조페논 [4-(4'-methylphenylthio)-benzophenone], 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄 [1,7-bis(9-acridinyl)heptane], n-페닐 글리신 (n-phenyl glycine), 2-히드록시-2-메틸프로피오펜(2-hydroxy-2-methylpropiophenone) 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one:HMPP)중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0083] 상기 겔 폴리머 전해질 중 개시제는, 광경화성 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 무기나노입자는 금속 산화물 층으로 도포된 것 일 수 있다.
- [0085] 상기 무기나노입자에 금속 산화물 층을 도포하는 방법은 유기용매에 금속 전구체를 혼합한 혼합 용액에 상기 무기나노입자를 투입하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 상기 무기나노입자에 코팅된 금속 산화물 층의 두께는 1 nm 내지 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 상기 경화하는 단계에서 경화 방법은 광경화 방법을 포함할 수 있으며, 일 예로 자외선, 가시광선, 레이저 빔, 방사선, 전자빔 등을 사용하여 경화할 수 있다.
- [0088] 상기 광경화는 광경화 조사량이  $10,000\text{mW}/\text{cm}^{-2}$  이하 구체적으로 1,000 내지  $5,000\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ , 구체적으로 1,500 내지  $4,000\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 일 수 있으며, 광경화 시간은 1 내지 600 초일 수 있으며, 구체적으로, 10 내지 300 초일 수 있으며, 구체적으로 20 내지 100초일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 이제, 상기 전고체 리튬금속전지의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0090] 본 발명의 일 양태에 따라, 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함하는 제1경화성 조성물에 무기나노입자를 혼합하는 단계; 상기 무기나노입자가 분산된 경화성 조성물을 리튬 금속층 상에 프린팅하여 경화성 조성물 층을 제조하는 단계; 상기 경화성 조성물 층에 경화하여 단이온 전도성 고분자 고체전해질을 제조하는 단계; 상기 단이온 전도성 고분자 고체전해질 상에 양극 활물질, 도전제 및 제2경화성 조성물을 포함하는 양극 슬러리를 프린팅하여 양극 층을 제조하는 단계; 및 상기 양극 층을 경화하는 단계;를 포함하는, 전고체 리튬금속전지의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0091] 상기 도포방식은 프린팅 공정에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로, 용매-프리 프린팅 공정으로 수행될 수 있다. 상기 용매-프리 프린팅 공정을 수행함으로써, 상기 리튬 금속 층 상에 균일하게 도포 될 수 있으며, 건조 공정을 따로 추가할 필요가 없다.
- [0092] 상기 프린팅 방식은 슬롯다이 코팅, 바 코팅, 콤팩트 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 브러시 등에 의한 코팅 공정을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0093] 상기 단이온 전도성 고분자 경화 층에 양극 슬러리를 상기 용매-프리 프린팅 방법으로 도포할 수 있다.
- [0094] 상기 양극 슬러리는 양극 활물질, 도전재 및 제2경화성 조성물을 혼합하여 제공되는 것일 수 있으며, 상기 제2 경화성 조성물에 의해 상기 양극 슬러리가 경화될 수 있다.
- [0095] 상기 제2경화성 조성물은 다관능성 단량체, 양이온성 단량체 및 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 제2경화성 조성물에 광개시제가 더 포함될 수 있다. 상기 제2경화성 조성물은 상기 제1 경화성 조성물과 동일한 것일 수 있다.
- [0096] 상기 다관능성 단량체, 양이온성 단량체, 전해질 및 광개시제에 대해 앞서 기재하였으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0097] 상기 양극 활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극 활물질을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 코발트산 리튬복합산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), 망간산 리튬복합산화물( $\text{LiMnO}_2$ ), 니켈 산 리튬복합산화물( $\text{LiNiO}_2$ ), 인산철 리튬(lithium iron phosphate;  $\text{LiFePO}_4$ ), 리튬 인산망간( $\text{LiMnPO}_4$ ), 리튬 인산코발트( $\text{LiCoPO}_4$ ), 리튬 피로인산철(iron pyrophosphate;  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ), 니오브산 리튬 복합산화물( $\text{LiNbO}_2$ ), 철산 리튬 복합산화물( $\text{LiFeO}_2$ ), 마그네슘산 리튬복합산화물( $\text{LiMgO}_2$ ), 구리산 리튬복합산화물( $\text{LiCuO}_2$ ), 아연산 리튬복합산화물( $\text{LiZnO}_2$ ), 몰리브덴산 리튬복합산화물( $\text{LiMoO}_2$ ), 탄탈륨산 리튬복합산화물( $\text{LiTaO}_2$ ), 텅스텐산 리튬복합산화물( $\text{LiWO}_2$ ), 과리튬 과망간 니켈 코발트 복합산화물 ( $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $1-x$ ) $\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합산화물( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ), 리튬 니켈 코발트망간 복합산화물( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ), 산화 망간 니켈( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0098] 상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 상기 도포된 양극활물질 슬러리를 경화하여 전고체 리튬금속전지를 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 경화방식에 대한 설명은 앞서 기재하였으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0101] 상기 전고체 리튬금속전지의 집전체로는 통상적으로 사용되는 것이라면 이에 제한되지는 않으나, 구체적으로 양극은 알루미늄 금속을 사용할 수 있고, 음극은 구리금속을 사용할 수 있다.
- [0103] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0105] [이온전도도 측정]
- [0106] 상기 이온전도도는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)분석을 기반으로 측정되었다. 상기 이온전도도는  $10^{-2}$  내지  $10^6$  Hz의 주파수 범위, 10mV의 진폭 및 -20 내지 100℃에서 임피던스(Impedance)를 측정되었으며, 상기 임피던스 값을 하기 식1에 대입하여 이온전도도를 측정되었다.
- [0108] [식 1]
- [0109] 
$$\sigma = \frac{L}{RA}$$



- [0110] ( $\sigma$ 는 이온전도도, L은 펠렛의 두께, R은 인피던스 및 A는 전극의 면적이다.)
- [0112] [리튬이온 수송수 측정]
- [0113] 리튬이온 수송수( $t_{Li}^+$ )는 정전위 분극화 실험(potentiostatic polarization)방법을 사용하여 측정되었다. 분극화 전후의 전류 밀도( $I_0$ ,  $I_s$ )와 계면저항(interfacial resistance)( $R_0$ ,  $R_s$ )를 측정하여, 하기 식2 을 통해  $t_{Li}^+$ 를 계산하였다.
- [0114] [식 2]
- $$t_{Li}^+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)}$$
- [0115]
- [0117] [전기화학적 안정성 측정]
- [0118] 전기화학적 안정성은 전기화학적 부동 테스트(electrochemical floating test)를 통해 측정되었으며, 측정 조건은  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ 의 속도로 측정되었다.
- [0120] [양이온을 포함하는 다관능성 단량체 제조]
- [0121] 5 mol의 알릴디메틸아민(Allyldimethylamine, TCL chemicals)를 아세토니트릴(Acetonitrile, Aldrich) 100 ml에 용해시키고 이를  $0^\circ\text{C}$ 에서 쿨링하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0122] 상기 혼합용액에 알릴 브로마이드(allyl bromide, Aldrich) 55 mole을 30분간 적가한 후, 상온에서 12시간 동안 상기 혼합용액을 반응시켰다.
- [0123] 상기 반응이 종료된 후, 증류증발기(rotary evaporator)를 사용하여 상기 혼합용액에 포함된 아세토니트릴을 증발시켜 DADMA-Br 화합물을 제조하였다.
- [0124] 상기 DADMA-Br 화합물을 에틸 아세테이트 20ml 및 디에틸 에터 20ml를 이용하여 정제하고, 정제된 DADMA-Br을 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0125] 상기 건조된 DADMA-Br 화합물 50 mol을 100ml 증류수에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 LiTFSI 50 mol을 투입하고 12 시간동안 교반시켜 DADMA-LiTFSI를 제조하였다.
- [0126] 반응 종료 후, 50 ml의 디클로로메탄(Dichloromethane)으로 상기 수용액에서 제조된 DADMA-LiTFSI를 추출하여 추출용액을 제조하였다. 상기 추출용액은 산화 알루미늄 컬럼을 통해 정제되었다.
- [0127] 상기 정제된 추출 용액을 진공오븐으로 건조하여 양이온을 포함하는 다관능성 단량체인 DADMA-LiTFSI 이온성 모노머를 수득하였다.
- [0129] [광경화성 조성물 제조]
- [0130] 상기 DADMA-LiTFSI 이온성 모노머 100중량부에 에폭실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA) 66.7 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하였다.
- [0131] 상기 혼합물 100 중량부에 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one:HMPP) 7 중량부 및 전해질 조성물 135.3 중량부를 혼합하여 광경화성 조성물을 제조하였다.
- [0132] 상기 전해질 조성물은 4M LiFSI의 혼합용액이며, 상기 혼합용액은 propylene carbonate:fluoroethylene carbonate가 93:7 부피비로 혼합된 용액이다.



- [0134] [양극 슬러리 제조]
- [0135] 양극 활물질 (NCM811,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ) 100 중량부에 대해서, 도전재 (carbon black, supur P) 7.36 중량부, 상기 제조된 광경화성 조성물 39.7 중량부를 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다.
- [0136] 상기 양극 슬러리를 UV로 경화시켜 양극 경화물을 제조하고, 이를 GPC로 측정한 결과 중량평균분자량이 309,262 g/mol으로 측정되었다.
- [0138] [ $\text{Ti-SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  제조]
- [0139] 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA) 용액 100 중량부에 테트라에틸 오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate(TEOS)) 30 중량부 및 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium(IV) isopropoxide, TTIP) 30 중량부를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0140] 상기 혼합용액 100 중량부에 평균 입자크기가 500 nm인 산화알루미늄 입자(Aldrich) 100 중량부를 30 분 동안 교반하여  $\text{Ti-SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 제조하였다.  $\text{Ti-SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 상온에서 건조시켰다.
- [0141] 상기 건조된  $\text{Ti-SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 염산으로 1차 정제한 후, 물과 에탄올로 2차 정제하였다. 상기 2차 정제된  $\text{Ti-SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 60℃에서 진공건조 하였다.
- [0143] [ $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  제조]
- [0144] 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA) 용액 100 중량부에 테트라에틸 오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate(TEOS)) 30 중량부를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0145] 상기 혼합용액 100 중량부에 평균 입자크기가 500 nm인 산화알루미늄 입자(Aldrich) 100 중량부를 30 분동안 교 반하여  $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 제조하였다.  $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 상온에서 건조시켰다.
- [0146] 상기 건조된  $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 염산으로 1차 정제한 후, 물과 에탄올로 2차 정제하였다. 상기 2차 정제된  $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 60℃에서 진공건조 하였다.
- [0148] [ $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  제조]
- [0149] 에틸아세테이트(Ethylacetate, EA) 용액 100 중량부에 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium(IV) isopropoxide, TTIP) 30 중량부를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0150] 상기 혼합용액 100 중량부에 평균 입자크기가 500 nm인 산화알루미늄 입자(Aldrich) 100 중량부를 30 분동안 교 반하여  $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 제조하였다.  $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 상온에서 건조시켰다.
- [0151] 상기 건조된  $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 염산으로 1차 정제한 후, 물과 에탄올로 2차 정제하였다. 상기 2차 정제된  $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  나노입자를 60℃에서 진공건조 하였다.
- [0153] [실시예 1]
- [0154] 상기 제조된 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서, 상기 제조된  $\text{Ti-SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  100 중량부를 혼합하여 고체전해 질 페이스트를 제조하였다.
- [0155] 상기 제조된 고체전해질 페이스트를 리튬 금속 호일(Li metal foil, Honjo Chemicals)상에 닥터블레이드 공법으 로 균일하고 얇게 도포하고, 자외선을 2,000mW/cm<sup>2</sup>으로 30초간 조사하여 고체전해질 경화층을 제조하였다.
- [0156] 상기 고체전해질 경화층 상에 제조된 상기 양극 슬러리를 닥터블레이드 공법으로 균일하게 도포한 후, 상기 동

일한 조건으로 자외선을 조사하여 전고체 리튬금속전지를 제조하였다.

[0158] [실시예 2]

[0159] 실시예 1에서  $\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$  대신에  $\text{TiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$ 을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0161] [실시예 3]

[0162] 실시예 1에서  $\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$  대신에  $\text{SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$ 을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0164] [실시예 4]

[0165] 실시예 1에서 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서,  $\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$  325 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0167] [실시예 5]

[0168] 실시예 1에서 광경화성 조성물 100 중량부에 대해서,  $\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$  900 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0170] [실시예 6]

[0171] 실시예 1에서  $\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$  대신에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0173] [비교예 1]

[0174] 실시예 6에서 광경화성 조성물 제조 시 DADMA-LiTFSI 대신에 에폭실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 투입한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0176] [비교예 2]

[0177] 실시예 1에서 광경화성 조성물 제조 시 DADMA-LiTFSI 대신에 에폭실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 투입한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0178] [비교예 3]

[0179] 실시예 1에서 전고체 리튬금속전지를 제조 시, 닥터블레이드로 프린팅하는 방법 대신 스택킹(staking)방법을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

표 1

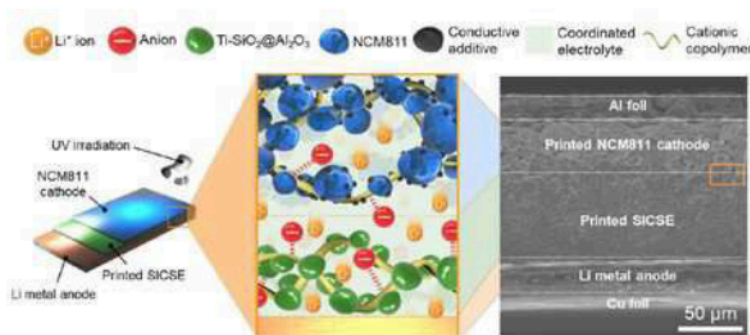
[0180]	광경화성 조성물	무기나노입자	무기나노입자 함량(중량부)	이온전도도( $\text{Scm}^{-2}$ )	리튬 이온 수송수( $t_+$ )
실시예 1	DADMA-LiTFSI/ETPTA	$\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$	100	$4.04 \times 10^{-4}$	0.91
실시예 2	DADMA-LiTFSI/ETPTA	$\text{TiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$	100	$3.45 \times 10^{-4}$	0.82
실시예 3	DADMA-LiTFSI/ETPTA	$\text{SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$	100	$3.13 \times 10^{-4}$	0.79
실시예 4	DADMA-LiTFSI/ETPTA	$\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$	325	$9.41 \times 10^{-5}$	0.93
실시예 5	DADMA-LiTFSI/ETPTA	$\text{Ti-SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3$	900	$4.67 \times 10^{-5}$	0.95

실시예 6	DADMA-LiTFSI/ETPTA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	3.09X10 <sup>-4</sup>	0.74
비교예 1	ETPTA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1.61X10 <sup>-4</sup>	0.41
비교예 2	ETPTA	Ti-SiO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	2.22X10 <sup>-4</sup>	0.62
비교예 3	DADMA-LiTFSI/ETPTA	Ti-SiO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	4.04X10 <sup>-4</sup>	0.91

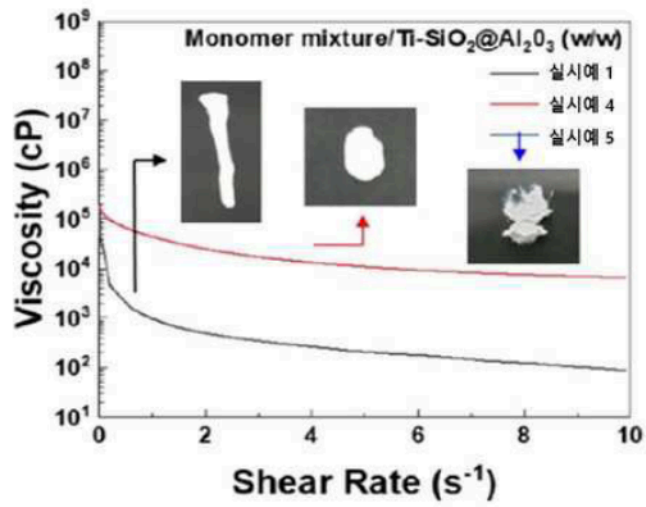
- [0181] 도 2는 실시예 1, 실시예 4, 실시예 5의 고체전해질 페이스트 점도에 관한 그래프이다. 실시예 1은 점도 값이 10<sup>4</sup> cP 이하이며 실시예 4의 점도 값은 10<sup>4</sup> cP 이상으로 측정되었다. 실시예 5의 경우에는 점도자체를 측정할 수 없었다.
- [0182] 상기 실시예 1의 고체전해질 페이스트는 낮은 점도로 인하여 닥터블레이드로 도포하기가 용이하였으나, 실시예 4는 균일하게 도포하기가 어려웠으며, 실시예 5는 도포자체가 되지 않았다.
- [0183] 또한, 도 3의 (a)는 실시예 1의 Ti-SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 실시예 6의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 제타 전위값을 측정한 것이다. 상기 실시예 1의 Ti-SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 실시예 6의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 제타 전위값보다 높은 것으로 측정되었다. 또한, 도 3의 (b)의 FT-IR 값에서는 실시예 1의 Ti-SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자에서 루이스 산 피크인 1656 cm<sup>-1</sup> 피크가 관측되었다. 따라서, 상기 제타 전위값과 FT-IR을 분석을 통해, 실시예 1의 Ti-SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 표면이 루이스 산으로 더 치환된 것을 알 수 있다.
- [0184] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 고체전해질의 전압에 따른 전류밀도를 측정한 그래프이다. 상기 그래프에서 실시예 1은 5V에서 비교예 1보다 산화전위 값이 높은 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 실시예 1이 고전압에서도 전기화학적 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있다.
- [0185] 도 5는 실시예 1과 비교예 4의 EIS 스펙트럼 그래프를 통해 임피던스 값을 비교한 그래프이다.
- [0186] 도 5에서는 실시예 1의 경우 비교예 4보다 낮은 셀 임피던스 값을 나타내고 있어, 실시예 1이 비교예 4보다 리튬금속호일과 고체전해질의 계면 접촉이 밀접한 것을 알 수 있다.
- [0187] 도 6은 실시예 1의 고체전해질 페이스트를 열중량분석한 그래프이다. 상기 그래프에서 도시된 바와 같이 150℃에서도 질량이 감소가 거의 없는 것을 알 수 있으며, 이에 따라 상기 고체전해질 페이스트의 열안정성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0188] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0189] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

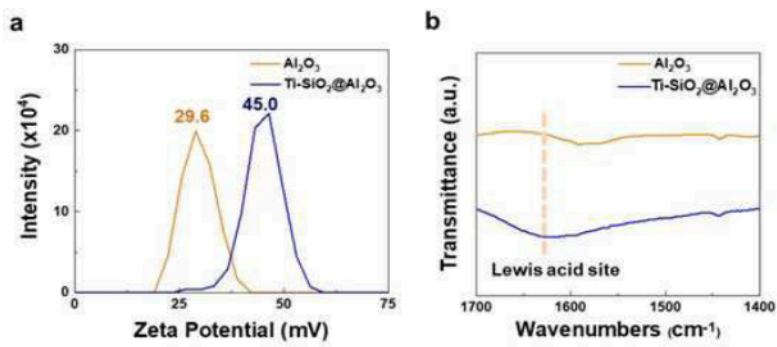
### 도면1



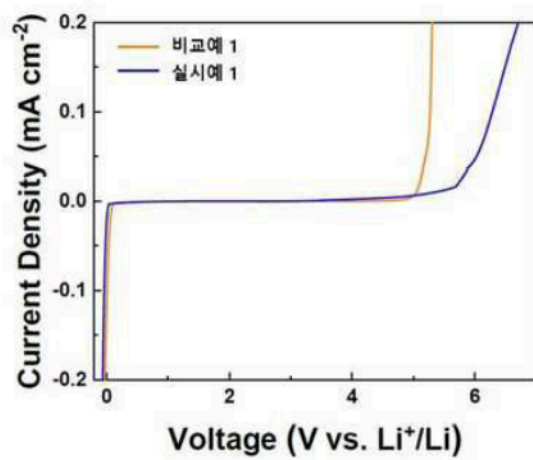
도면2



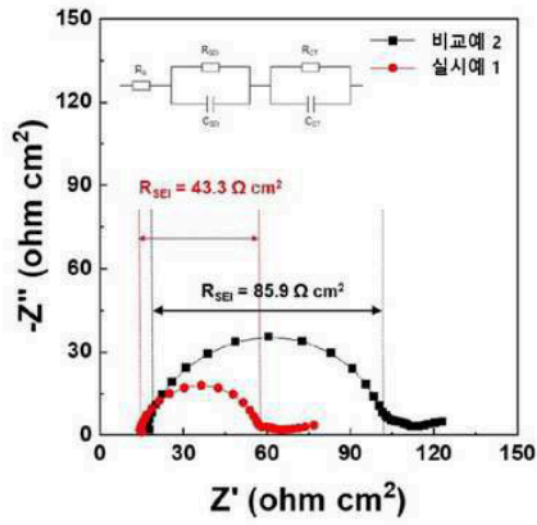
도면3



도면4



도면5



도면6

