

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121533

(43) 공개일자 2024년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0014305

(22) 출원일자 2023년02월02일

심사청구일자 2023년02월02일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

국립군산대학교 산학협력단

전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동, 군산대학교)

(72) 발명자

이상영

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동), 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 207호

오경석

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동), 연세대학교 GS칼텍스 산학협력단 406호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

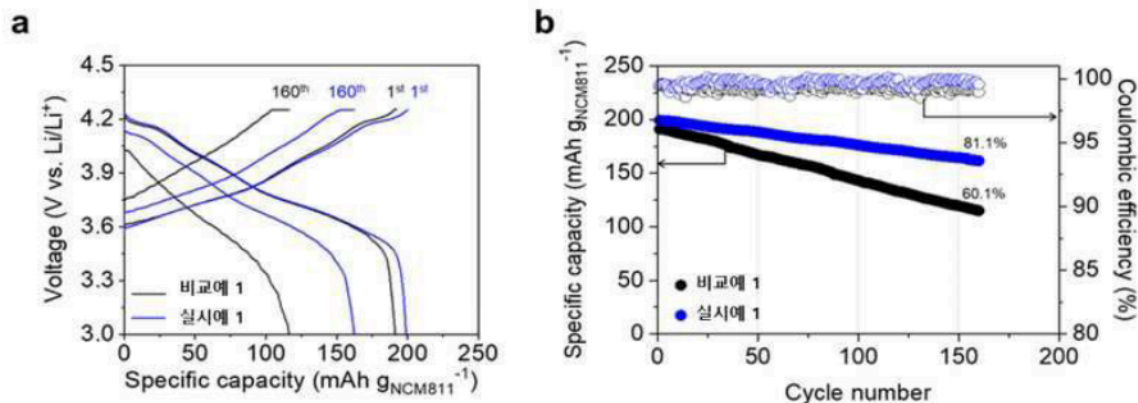
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 쓰비터이온 화합물 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물

## (57) 요약

본 발명은 탁월한 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 구현할 수 있는 고분자 고체 전해질을 제조하기 위한 모노머인, 쓰비터이온 화합물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
H01M 2300/0082 (2013.01)

신종찬  
전라북도 군산시 대학로 558(미룡동) 자연대학교  
1호관 1210호

(72) 발명자  
이민재  
전라북도 군산시 대학로 558(미룡동) 자연대학교  
4호관 4303호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154654
과제번호	2021R1A2B5B03001615
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro)단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템(1/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711082941
과제번호	2018M3D1A1058642
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	하이퍼 이온 이송 채널 소재의 합성 및 구조화 기술
기 여 율	1/2
과제수행기관명	성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간	2022.01.16 ~ 2023.01.15

---

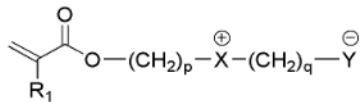
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 쯔비터이온 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

p는 6 내지 20의 정수이고;

q는 1 내지 20의 정수이고;

X<sup>+</sup>는  $\text{R}_2-\text{N}^+(\text{R}_3)-$ ,  $\text{R}_4-\text{P}^+(\text{R}_5)-$  또는  $\text{N}^+-$  이고;

R<sub>2</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이거나, 상기 R<sub>2</sub> 와 R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub> 와 R<sub>5</sub>는 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

Y<sup>-</sup>는  $\text{O}^--\text{C}(=\text{O})-$ ,  $\text{O}^--\text{S}(=\text{O})_2-$  또는  $\text{O}^--\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}^+-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}_6$  이고;

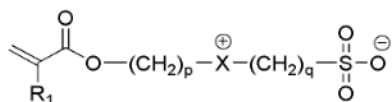
R<sub>6</sub>는 플루오로 또는 플루오로(C1-C7)알킬이다.

#### 청구항 2

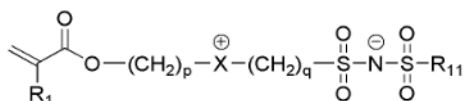
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 쯔비터이온 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

R<sub>11</sub>은 플루오로 또는 플루오로(C1-C7)알킬이고;

R<sub>1</sub>, X<sup>+</sup>, p 및 q는 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

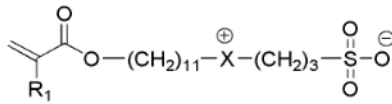
p는 10 내지 20의 정수이고, q는 1 내지 7의 정수인, 쯔비터이온 화합물.

### 청구항 4

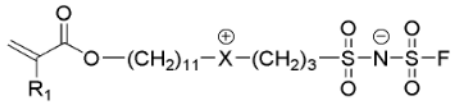
제 3항에 있어서,

하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 쯔비터이온 화합물.

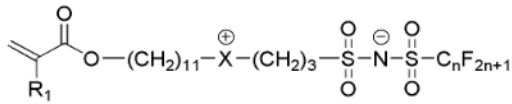
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서,

R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

n은 1 내지 7의 정수이고;

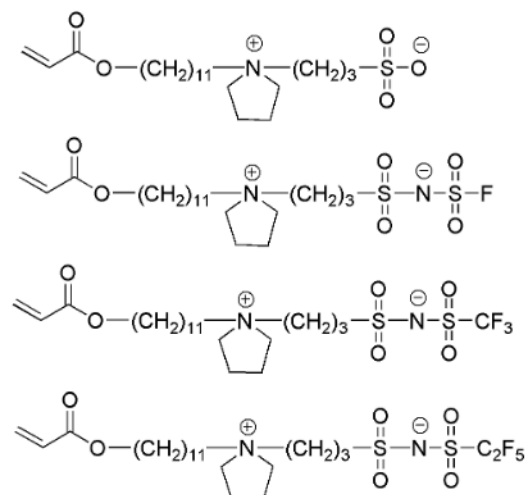
X<sup>+</sup>는  $\text{N}^{\oplus}(\text{R}_6)(\text{R}_7)$ ,  $\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_5$  또는  $\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$  이고;

R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이다.

### 청구항 5

제 4항에 있어서,

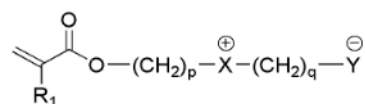
하기 구조에서 선택되는 것인 쯔비터이온 화합물.



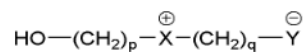
#### 청구항 6

하기 화학식 A로 표시되는 화합물과 하기 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 쯔비터이온 화합물들을 제조하는 단계를 포함하는, 쯔비터이온 화합물의 제조방법.

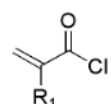
[화학식 1]



[화학식 A]



[화학식 B]



상기 화학식 1, A 및 B에서,

$R_1$ ,  $X^+$ ,  $Y^-$ , p 및 q는 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

#### 청구항 7

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 쯔비터이온 화합물들을 포함하는, 고체 전해질용 조성물.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

금속염을 더 포함하는, 고체 전해질용 조성물.

#### 청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 쯔비터이온 화합물과 금속염은 1:0.1 내지 5 몰비로 포함되는, 고체 전해질용 조성물.

#### 청구항 10

제 8항에 있어서,  
상기 금속염은 리튬염인, 고체 전해질용 조성물.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서,  
상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiFSI, LiTFSI 및 LiBETI에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인, 고체 전해질용 조성물.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 쥘비터이온 화합물 및 이를 포함하는 고체 전해질용 조성물에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근에는 에너지 밀도와 안전성이 모두 향상된 리튬전지의 개발이 요구되면서, 액체 전해질 대신에 고체 전해질을 이용하는 전고체전지가 차세대 전지로 각광받고 있다.

[0003] 고체 전해질은 그 소재에 따라 고분자 고체 전해질 또는 무기물 고체 전해질로 분류될 수 있으며, 특히, 무기물 고체 전해질은 높은 이온전도도를 확보할 수 있어서 이를 적용하고자 하는 시도가 많았다. 그러나, 무기물 고체 전해질은 화학적 불안정성, 전극과의 높은 계면 저항을 가지며, 셀 제조 및 구동 과정에서 고온/고압 조건이 요구되어 상업화에 어려움이 있는 한계가 있다.

[0004] 반면, 고분자 고체 전해질은 유연성, 경량성, 가공성 측면에서 무기물 고체 전해질 보다 우수한 장점이 있다. 그러나, 고분자 고체 전해질은 종래의 액체 전해질 및 무기 고체전해질에 비해 이온전도도 및 리튬 이온 수율 등이 낮은 문제가 있고, 전기화학창이 낮아 고전압 양극 소재와의 조합에 어려움이 있다.

[0005] 이를 해결하기 위해, 양이온성 고분자(cationic polymer), 음이온성 고분자(anionic polymer) 등의 이온성 고분자(ionic polymer) 재료를 적용하는 연구가 진행되고 있으나, 아직까지 이온전도도가 충분하지 않으며 이온전도도가 다소 향상된다 하더라도 고용량 양극 소재와의 호환성이 낮은 한계가 있는 실정이다.

### 선행기술문헌

#### 비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) J. Mater. Chem., 2001, 11, 1057-1062.

### 발명의 내용

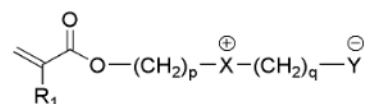
#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 양태는 탁월한 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 구현할 수 있는 고분자 고체 전해질의 모노머인, 쥘비터이온 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 쥘비터이온 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] (상기 화학식 1에서,

[0012]  $R_1$ 은 수소 또는 메틸이고;

[0013]  $p$ 는 6 내지 20의 정수이고;

[0014]  $q$ 는 1 내지 20의 정수이고;

[0015]  $X^+$ 는  $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ *N^{\oplus} \\ | \\ R_3 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ *P^{\oplus} \\ | \\ R_5 \end{array}$  또는  $\begin{array}{c} * \\ \diagup \quad \diagdown \\ N^{\oplus} \quad N \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$  이고;

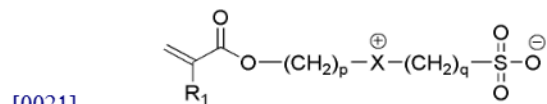
[0016]  $R_2$  내지  $R_5$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이거나, 상기  $R_2$  와  $R_3$ , 및  $R_4$  와  $R_5$ 는 서로 연결되어 지환 족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0017]  $Y^-$ 는  $\begin{array}{c} O \\ || \\ *-C-O^- \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} O \\ || \\ *-S-O^- \end{array}$  또는  $\begin{array}{c} O & O \\ || & || \\ *-S-N-S-R_6 \\ || & || \\ O & O \end{array}$  이고;

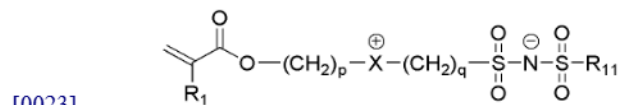
[0018]  $R_6$ 는 플루오로 또는 플루오로(C1-C7)알킬이다.)

[0019] 일 양태에 따른 상기 썬비터이온 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다.

[0020] [화학식 2]



[0022] [화학식 3]



[0024] (상기 화학식 2 및 3에서,

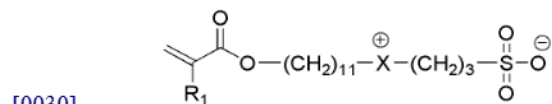
[0025]  $R_{11}$ 은 플루오로 또는 플루오로(C1-C7)알킬이고;

[0026]  $R_1$ ,  $X^+$ ,  $p$  및  $q$ 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.)

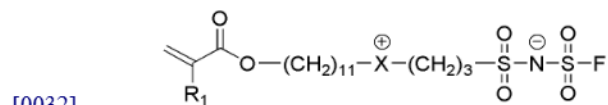
[0027] 일 양태에서, 상기  $p$ 는 10 내지 20의 정수이고,  $q$ 는 1 내지 7의 정수일 수 있다.

[0028] 일 양태에 따른 상기 썬비터이온 화합물은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시될 수 있다.

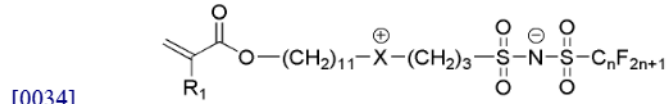
[0029] [화학식 4]



[0031] [화학식 5]



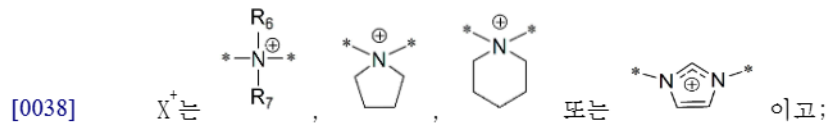
[0033] [화학식 6]



[0035] (상기 화학식 4 내지 6에서,

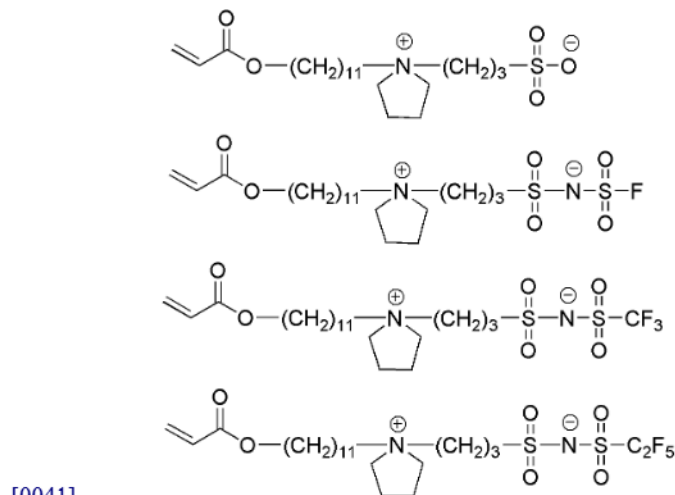
[0036] R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

[0037] n은 1 내지 7의 정수이고;



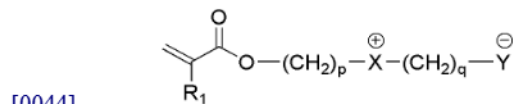
[0039] R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이다.)

[0040] 일 양태에 따른 쓰비터이온 화합물은 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

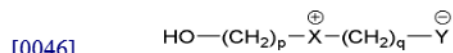


[0042] 본 발명의 또 다른 양태는 하기 화학식 A로 표시되는 화합물과 하기 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 쓰비터이온 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 쓰비터이온 화합물의 제조방법을 제공한다.

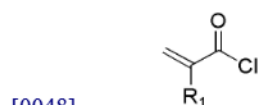
[0043] [화학식 1]



[0045] [화학식 A]



[0047] [화학식 B]



[0049] (상기 화학식 1, A 및 B에서,



- [0050]  $R_1$ ,  $X^+$ ,  $Y^-$ ,  $p$  및  $q$ 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.)
- [0051] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 쓰비터이온 화합물을 포함하는, 고체 전해질용 조성물을 제공한다.
- [0052] 일 양태에 따른 상기 고체 전해질용 조성물은 금속염을 더 포함할 수 있다.
- [0053] 일 양태에 따른 상기 고체 전해질용 조성물은 상기 쓰비터이온 화합물과 금속염은 1:0.1 내지 5 몰비로 포함될 수 있다.
- [0054] 상기 금속염은 리튬염일 수 있다.
- [0055] 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiFSI, LiTFSI 및 LiBETI에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0056] 본 발명의 일 양태에 따른 쓰비터이온 화합물은 전고체전지에 적용하였을 때 우수한 전지 성능 및 안정성을 모두 만족할 수 있는 고분자 고체 전해질을 제공할 수 있다. 구체적으로, 일 양태에 따른 쓰비터이온 화합물로부터 제조된 고분자 고체 전해질은 상온에서 구동 가능한 높은 이온전도도를 가지며, 전극과의 계면 적합성이 우수하면서도 기계적 강도가 우수한 장점이 있다. 또한, 일 양태에 따른 상기 고분자 고체 전해질은 높은 산화안정성을 가지며, NCM811 등과 같은 고용량 양극재와의 혼화성 및 리튬금속 음극과의 계면 안정성이 우수할 뿐만 아니라 공정성이 우수하여 상업화에 유리할 수 있다.

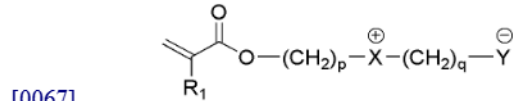
### 도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 고분자 고체 전해질이 적용된 전고체 리튬금속전지의 수명특성 분석 결과를 도시한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 본 명세서에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0059] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 중분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0061] 본 명세서의 용어, “포함한다”는 “구비한다”, “함유한다”, “가진다” 또는 “특징으로 한다” 등의 표현과 동가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0062] 본 명세서의 용어, “알킬”은 하나의 수소 제거에 의해서 지방족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함할 수 있다. 상기 알킬은 일 예로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0063] 본 명세서의 용어, “플루오로 알킬”은 상기 알킬에서 적어도 하나 이상의 수소가 플루오로기(-F)로 치환된 것을 의미한다.
- [0064] 본 발명의 일 양태는 탁월한 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 구현할 수 있는 고분자 고체 전해질을 제조하기 위한 모노머를 제공한다.
- [0065] 구체적으로, 상기 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 쓰비터이온 화합물일 수 있다.

[0066] [화학식 1]

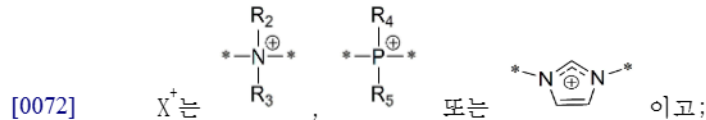


[0068] (상기 화학식 1에서,

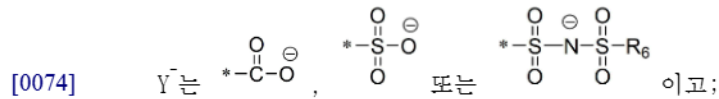
[0069] R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

[0070] p는 6 내지 20의 정수이고;

[0071] q는 1 내지 20의 정수이고;



[0073] R<sub>2</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이거나, 상기 R<sub>2</sub> 와 R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub> 와 R<sub>5</sub>는 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;



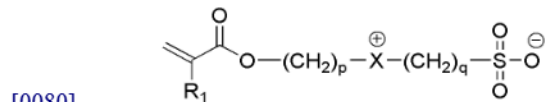
[0075] R<sub>6</sub>는 플루오로 또는 플루오로(C1-C7)알킬이다.)

[0076] 일 양태에 따른 쓰비터이온 화합물은 상술한 바와 같은 구조적 특징을 모두 만족함에 따라, 리튬전지의 고체 전해질 재료로 적용되었을 때, 리튬의 해리도와 이동도를 모두 현저히 향상시킬 수 있다.

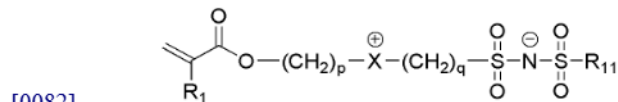
[0077] 일 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 양이온기 혹은 음이온기만 가지는 경우, 이로부터 제조된 고분자 고체 전해질의 이온전도도 및 리튬 이온 수율이 현저히 저하되는 문제점이 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 p가 6 이하인 단쇄의 알킬렌기를 가지는 경우, 고분자 고체 전해질의 기계적 강도 및 안정성이 현저히 저하될 수 있어 본 발명에서 목적하는 효과를 구현하기 어렵다.

[0078] 구체적으로, 일 양태에 따른 쓰비터이온 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다.

[0079] [화학식 2]



[0081] [화학식 3]



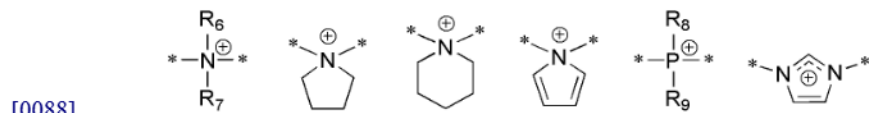
[0083] (상기 화학식 2 및 3에서,

[0084] R<sub>11</sub>은 플루오로 또는 플루오로(C1-C7)알킬이고;

[0085] R<sub>1</sub>, X<sup>+</sup>, p 및 q는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.)

[0086] 일 예로, 상기 p는 10 내지 20의 정수이고, q는 1 내지 7의 정수일 수 있으며, 상기 범위를 만족할 경우 추후 고분자 고체 전해질의 기계적 물성을 더욱 우수하게 할 수 있다.

[0087] 일 예로, 상기  $X^+$ 는 하기 구조식에서 선택되는 것일 수 있다.

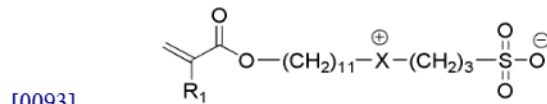


[0089] (상기 구조식에서,  $R_6$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이다.)

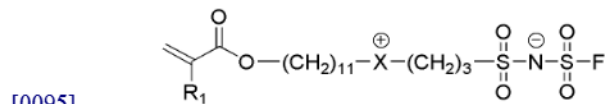
[0090] 일 예로, 상기  $R_{11}$ 은 플루오로 또는 퍼플루오로(C1-C7)알킬일 수 있다.

[0091] 더욱 구체적으로, 일 양태에 따른 쯔비터이온 화합물은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시될 수 있다.

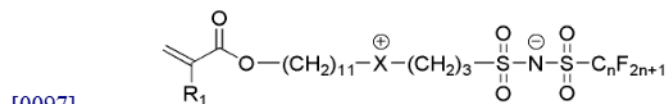
[0092] [화학식 4]



[0094] [화학식 5]



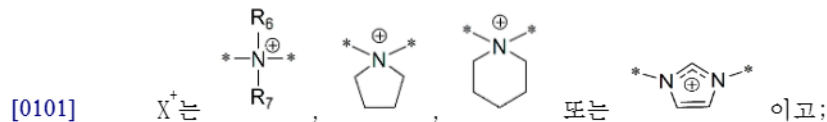
[0096] [화학식 6]



[0098] (상기 화학식 4 내지 6에서,

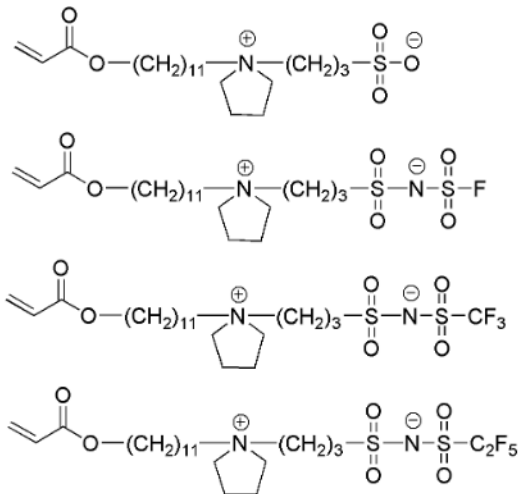
[0099]  $R_1$ 은 수소 또는 메틸이고;

[0100]  $n$ 은 1 내지 7의 정수이고;



[0102]  $R_6$  및  $R_7$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이다.)

[0103] 일 양태에 따른 쯔비터이온 화합물은, 예를 들어, 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0104]

[0105]

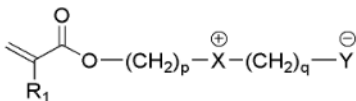
이하, 일 양태에 따른 쯔비터이온 화합물의 제조방법에 대해 구체적으로 설명하나, 이외 통상의 당업자가 인식할 수 있는 방법으로 합성 가능함은 물론이며 이에 사용되는 유기용매는 제한되지 않고, 반응시간과 온도 또한 발명의 핵심을 벗어나지 않는 범위 내에서 변경 가능함은 물론이다.

[0106]

구체적으로, 하기 화학식 1로 표시되는 쯔비터이온 화합물은 하기 화학식 A로 표시되는 화합물과 하기 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

[0107]

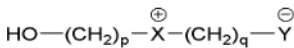
[화학식 1]



[0108]

[0109]

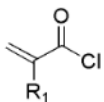
[화학식 A]



[0110]

[0111]

[화학식 B]



[0112]

[0113]

(상기 화학식 1, A 및 B에서,

[0114]

$R_1$ ,  $X^+$ ,  $Y^-$ , p 및 q는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.)

[0115]

상기 반응에 사용되는 용매는 통상의 유기용매이며, 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 다이클로로메탄(DCM), 다이클로로에탄(DCE), 톨루엔(Toluene), 아세토나이트릴(MeCN), 나이트로메탄(nitromethane), 테트라하이드로퓨란(THF), N,N-다이메틸포름아마이드(DMF), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMA), 에테르(Ether), n-헥산(Hexane) 및 클로로벤젠(CB)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0116]

상기 반응은 60 °C 내지 150 °C에서 1 시간 내지 10 시간, 또는 60 °C 내지 100 °C에서 1 시간 내지 5시간 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 반응물질, 용매 종류 및 사용량에 따라 변경될 수 있다.

[0117]

본 발명의 또 다른 양태는 상기 쯔비터이온 화합물을 포함하는 고체 전해질용 조성물을 제공한다. 구체적으로, 일 양태에 따른 쯔비터이온 화합물을 단량체로하여 제조되는 쯔비터이온 고분자 매트릭스(matirix)는 전고체 전지의 고체 전해질로 적용될 수 있다.

[0118]

일 양태에 따른 쯔비터이온 화합물을 포함하는 고체 전해질용 조성물은 경화성 조성물로, 경화 반응을 통해 고체 전해질을 제조할 수 있다. 상기 경화 반응은 광경화, 열경화, 또는 이들의 조합으로 수행되는 것일 수 있으며, 목적에 따라 적절하게 변경하여 수행할 수 있다.

- [0119] 일 양태에 따른 쌰비터이온 화합물로부터 제조되는 고체 전해질은 전고체전지에 적용하였을 때 우수한 전지 성능 및 안정성을 모두 만족할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 고체 전해질은 액체 전해질과 유사한 수준의 높은 이온전도도를 가지며, 전극과의 계면 적합성이 우수할 뿐만 아니라, 높은 산화안정성을 가지며, NCM811 등과 같은 고용량 양극재와의 혼화성이 우수할 수 있다.
- [0120] 일 양태에 따른 고체 전해질용 조성물은 금속염을 더 포함할 수 있고, 상기 금속염은 리튬염일 수 있다.
- [0121] 상기 리튬염은 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF<sub>4</sub>), 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>), 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 및 리튬비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(LiBETI)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 및 리튬비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(LiBETI)를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 일 양태에 따른 고체 전해질용 조성물은 상기 쌰비터이온 화합물과 금속염은 1:0.1 내지 5 몰비, 또는 1:0.1 내지 3 몰비, 또는 1:0.5 내지 2 몰비로 포함될 수 있다.
- [0123] 또한, 본 발명의 일 양태는 상기 고체 전해질용 조성물로부터 제조되는 고체 전해질, 음극 및 양극을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0124] 이하, 일 양태에 따른 이차전지에 대해 설명하나, 일 양태에 따른 상기 고체 전해질을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에서 통상의 제조방법 및 재료를 사용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음은 물론이다.
- [0125] 일 양태에 따른 이차전지는 상술한 고체 전해질용 조성물로부터 제조되는 고체 전해질, 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전고체 전지일 수 있다.
- [0126] 상기 양극은 양극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산재 등을 포함하여 제조될 수 있다.
- [0127] 상기 양극활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극활물질을 사용할 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 코발트산 리튬복합산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 망간산 리튬복합산화물(LiMnO<sub>2</sub>), 니켈 산 리튬복합산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 인산철 리튬(lithium iron phosphate; LiFePO<sub>4</sub>), 리튬 인산망간(LiMnPO<sub>4</sub>), 리튬 인산코발트(LiCoPO<sub>4</sub>), 리튬 피로인산철(iron pyrophosphate; Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 니오브산 리튬 복합산화물(LiNbO<sub>2</sub>), 철산 리튬 복합산화물(LiFeO<sub>2</sub>), 마그네슘산 리튬복합산화물(LiMgO<sub>2</sub>), 구리산 리튬복합산화물(LiCuO<sub>2</sub>), 아연산 리튬복합산화물(LiZnO<sub>2</sub>), 몰리브덴산 리튬복합산화물(LiMoO<sub>2</sub>), 탄탈륨산 리튬복합산화물(LiTaO<sub>2</sub>), 텅스텐산 리튬복합산화물(LiWO<sub>2</sub>), 과리튬 과망간 니켈 코발트 복합산화물 (xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>(1-x)LiMn<sub>1-y-z</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합산화물(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.16</sub>Al<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>), 리튬 니켈 코발트망간 복합산화물(LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>), 산화 망간 니켈(LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0128] 특히, 일 양태에 따른 고분자 고체 전해질은 NCM811(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)등과 같은 고용량 양극재와의 혼화성이 우수한 장점이 있다.
- [0129] 상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유, 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.
- [0130] 상기 바인더 고분자로는 니트릴부타디엔리버, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리디메틸실록산, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

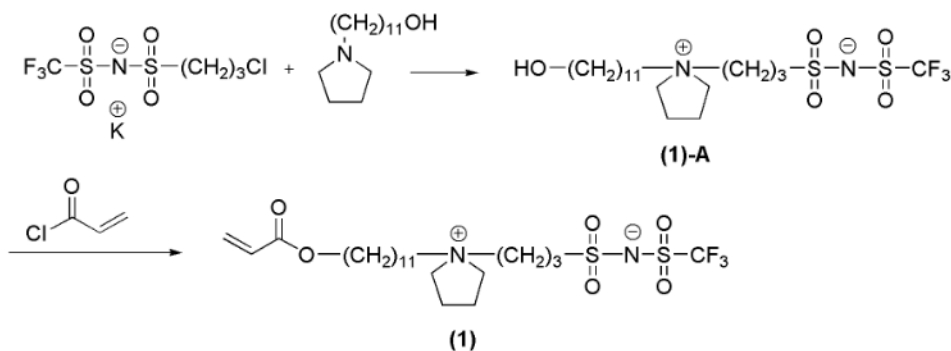
[0131] 상기 음극은 소프트 카본, 하드 카본, 인조 흑연, 천연 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑 연화성탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 그래핀, 풀러렌, 활성탄 및 메조 카본 마이크로비드 중에서 선택된 어느 하나의 카본; 실리콘, 주석, 리튬, 알루미늄, 은, 비스무트, 인듐, 게르마늄, 납, 백금, 티탄, 아연, 망간, 카드뮴, 셀륨, 구리, 코발트, 니켈 및 철 중에서 선택된 어느 하나의 금속; 상기 금속 중 2종 이상을 포함하는 합금; 및 상기 금속 중 1종 이상의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 리튬금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0132] 특히, 일 양태에 따른 고체 전해질은 리튬금속 음극과의 계면 안정성이 우수하며 덴트라이트 성장 현상을 효과적으로 억제하여 종래 고체 전해질의 한계점을 해결할 수 있다.

[0133] 이하, 실시예를 통하여 상술한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

[0134] [실시예 1]

[0135] 쯔비터이온 화합물 제조



[0136]

[0137] 포타슘(3-클로로프로필설폰일퍼플로알킬설폰일)이미드(Potassium(3-chloropropylsulfonylperfluoroalkylsulfonyl)imide) 1.5 당량, *N*-(11-하이드록시운데실)피롤리딘(*N*-(11-hydroxyundecyl)pyrrolidine) 1.0 당량을 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 (1)-A를 수득하였다(91 %).

[0138] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 23°C), δ (ppm): 1.25 (m, 14H), 1.39 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.04 (m, 6H), 3.08 (t, *J*=7, 2H), 3.21 (m, 2H), 3.36 (m, 4H), 3.47 (m, 4H), 4.34 (t, *J*=5, 1H).

[0139] 이후, 상기 화합물 (1)-A를 1.0 당량, 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride) 3.0 당량 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 4.0 당량이 되도록 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(Diethylether)에 3회 이상 침전시켜 쯔비터이온 화합물(1)을 수득하였다(87%).

[0140] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 23°C), δ (ppm): 1.26 (m, 14H), 1.59 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.04 (m, 6H), 3.08 (t, *J*=7, 2H), 3.21 (m, 2H), 3.36 (m, 2H), 3.47 (m, 4H), 4.09 (t, *J*=6.5, 2H), 5.93 (dd, <sup>3</sup>*J*=10, <sup>2</sup>*J*=1.4, 1H), 6.16 (dd, <sup>3</sup>*J*=16, <sup>3</sup>*J*=10, 1H), 6.31 (dd, <sup>3</sup>*J*=16, <sup>2</sup>*J*=1.4, 1H).

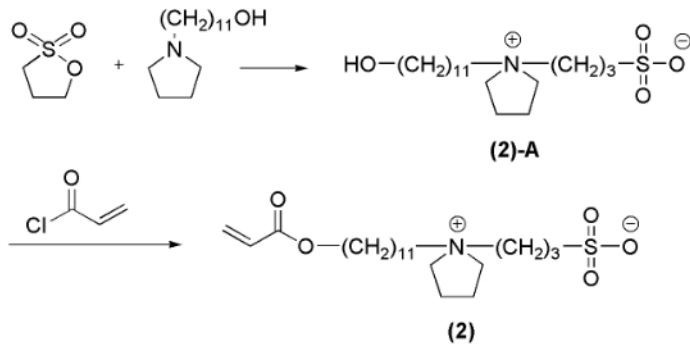
[0141] 고체 전해질 제조

[0142] 상기에서 수득한 쯔비터이온 화합물(1)과 LiBETI를 에탄올에 혼합하여 고체 전해질 슬러리(고체 전해질용 조성물)를 제조하였다. 이때, 상기 쯔비터이온 화합물(1)과 LiBETI를 1:1.5 몰비가 되도록하고, 에탄올은 상기 쯔비터이온 화합물(1)의 10 중량%가 되도록 하였다. 상기 고체 전해질 슬러리를 기재 상에 닥터 블레이드를 이용하여 코팅한 후, 110 °C 오븐에서 열중합하여 두께 30 μm의 고분자 고체 전해질을 수득하였다.

[0143] [실시예 2]



[0144] 즈비터이온 화합물 제조



[0145]

[0146] 1,3-프로판설통(1,3-propanesultone) 2.0 당량과 *N*-(11-하이드록시운데실)피롤리딘(*N*-(11-hydroxyundecyl)pyrrolidine) 1.0 당량을 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 녹이고 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 디에틸에테르(diethylether)에 3회 이상 침전시켜 화합물 (2)-A를 수득하였다(77 %).

[0147]  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $23^\circ\text{C}$ ),  $\delta$  (ppm): 1.25 (m, 10H), 1.31 (m, 4H), 1.49 (m, 2H), 1.64 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 2.09 (m, 2H), 2.93 (t,  $J=7$ , 2H), 3.25 (m, 2H), 3.33 (m, 4H), 3.41 (m, 2H), 3.54 (t,  $J=6.5$ , 2H).

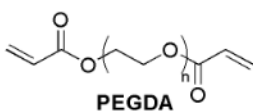
[0148] 이후, 상기 화합물 (2)-A를 1.0 당량, 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride) 3.0 당량 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 4.0 당량이 되도록 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 녹이고 질소 기체와 함께 환류하면서 반응시켰다. 반응 완료 후 물/디클로로메탄(dichloromethane)에 3회 이상 추출한 후 유기층을  $\text{MgSO}_4$ 로 dry 하였다. 그 후 필터 하여 고체를 제거 후 디클로로메탄을 증발시켜 즈비터이온 화합물(2)을 수득하였다(91%).

[0149]  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $23^\circ\text{C}$ ),  $\delta$  (ppm): 1.26 (m, 10H), 1.33 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 2.11 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 2.38 (m, 2H), 2.98 (m, 2H), 3.22 (m, 2H), 3.60 (m, 4H), 3.75 (m, 2H), 4.14 (t,  $J=7$ , 2H), 5.82 (dd,  $^3J=10$ ,  $^2J=1.4$ , 1H), 6.11 (dd,  $^3J=16$ ,  $^3J=10$ , 1H), 6.39 (dd,  $^3J=16$ ,  $^2J=1.4$ , 1H).

[0150] 고체 전해질 제조

[0151] 즈비터이온 화합물(1) 대신에 즈비터이온 화합물로 즈비터이온 화합물(2)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 실시예 2의 고분자 고체 전해질을 수득하였다.

[0152] [비교예 1]



[0153]

[0154] 즈비터이온 화합물(1) 대신에 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 수평균분자량 20,000 g/mol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 1의 고체 전해질을 수득하였다.

[0155] <평가예>

[0156] 평가 1. 이온전도도

[0157] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고분자 고체 전해질을 동일한 스테인레스 포일 2장 사이에 겹쳐 이온전도도 측정 셀을 제조하여, 고분자 고체 전해질의 이온전도도를 측정하였다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)분석을 기반으로 하여, 상온에서 0.1 mHz 내지 3 MHz 주파수 범위와 10 mV의 교류진폭을 인가하여 임피던스를 측정하고 이온전도도를 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0158] 평가 2. 리튬 이온 수율

[0159] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고분자 고체 전해질을 동일한 리튬 금속 포일 2장 사이에 겹쳐 리튬 이온 수율 측정 셀을 제조하고, 상온에서 10 mV의 직류전압을 1 시간동안 인 가하였고, 직류전압 인가 전과 후의 임피던스 값을 측정하여 리튬 이온 수율을 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

	이온전도도(S/cm)	리튬 이온 수율
실시예 1	0.38	0.78
실시예 2	0.11	0.65
비교예 1	0.048	0.47

상기 표 1과 같이, 실시예의 쑌비터이온 화합물로부터 제조된 고분자 고체 전해질은 비교예의 고분자 고체 전해질에 비해 현저이 향상된 이온전도도 및 리튬 이온 수율을 가지는 것을 확인하였다.

### 평가 3. 전지 성능

#### 전고체 리튬금속전지의 제조

실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질 슬러리를 이용하여 전고체 리튬금속전지를 제조하고, 전지 성능을 평가하였다.

구체적으로, 양극활물질(NCM811)/도전재(카본블랙)/바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, PVDF)를 94/3/3 중량비의 양극재 함량이 70중량%가 되도록 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 양극재 슬러리를 제조하였다. 상기 양극재 슬러리를 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄(Al) 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 80℃에서 열풍 건조한 후, 120℃에서 24시간 동안 진공 건조하고 롤 프레스로 압연하여 30 $\mu\text{m}$  두께의 양극을 제조하였다. 이후, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 고체 전해질 슬러리 각각을 양극 내에 함침시키고 110℃ 오븐에서 열중합하여, 실시예 1 및 비교예 1의 고분자 전해질이 함침된 양극을 각각 제조하였다.

상기에서 제조된 실시예 1 및 비교예 1의 고분자 고체 전해질이 함침된 각각의 양극과, 50  $\mu\text{m}$  두께의 리튬금속이 8  $\mu\text{m}$  두께의 구리 호일 집전체에 압연된 음극을 적층하여 전고체 리튬금속전지를 제조하였다.

#### 수명 특성 평가

상기에서 제조된 전고체 리튬금속전지를 상온(25℃에서 3.0 ~ 4.2 V의 전압 범위에서 0.1 C (= 0.2 mA/cm<sup>2</sup>)의 전류로 초기 충전/방전 용량을 관찰하고, 0.2 C (= 0.4 mA/cm<sup>2</sup>)의 전류 하에서 충전/방전 횟수를 160회 반복하여 리튬전지의 수명 특성을 관찰하여 그 결과를 도 1에 도시하였다.

도 1과 같이, 실시예 1의 쑌비터 고분자 전해질이 적용된 전고체 리튬금속전지는 160회 사이클 후에도 용량유지율이 81.1%로, 비교예 1(60.1%)의 고분자 전해질 적용된 전고체 리튬금속전지에 비해 탁월한 수명특성을 가지는 것을 확인하였다.

정리하면, 본 발명의 일 양태에 따른 쑌비터이온 화합물로부터 제조된 고분자 고체 전해질은 상온에서 구동 가능한 높은 이온전도도를 가질 뿐만 아니라, NCM811 등과 같은 고용량 양극재와의 혼화성 및 리튬금속 음극과의 계면 안정성이 우수하여 수명 특성이 탁월할 것을 알 수 있다.

이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 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.

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

