(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0058074
(43) 공개일자 2022년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/38* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0143391
(22) 출원일자 2020년10월30일
심사청구일자 2020년10월30일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
군산대학교산학협력단
전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동, 군산대학교)
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이민재
전라북도 군산시 서수송2길 23, 103동 805호 (나운동, 금호 어울림)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선, 이형석

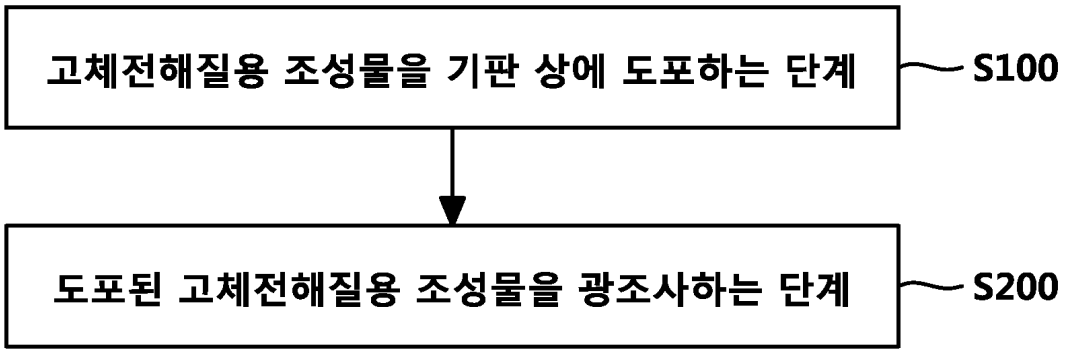
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물 및 이의 응용**

(57) 요 약

본 발명은 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물 및 이의 응용에 관한 것으로, 보다 구체적으로 양이온성 전도성 고분자인 고체전해질용 첨가제, 상기 첨가제를 포함하는 고체전해질용 조성물, 상기 조성물을 이용한 고체전해질의 제조방법, 상기 제조방법에 따라 제조된 고체전해질 및 상기 고체전해질을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다. 본 발명의 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 유연성이 높고, 전극과의 계면 안정성이 우수하여 전지 조립 과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있다. 또한, 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 따라 제조된 고체전해질은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 양이온 전도 수율이 높아질 수 있고, 리튬 금속 적용시 발생할 수 있는 계면 부반응의 문제를 해결하고 수명 특성과 성능이 향상될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 283/006 (2013.01)
C08G 18/3293 (2013.01)
C08J 5/2268 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
(72) 발명자
조석규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오경석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
신종찬
경기도 양주시 엄상동길 64-12, 302호 (고암동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711103797
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	1/1
과제수행기관명	성균관대학교
연구기간	2020.01.16 ~ 2021.01.15

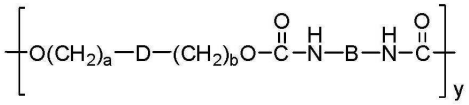
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제 :

[화학식 1]



여기서, 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

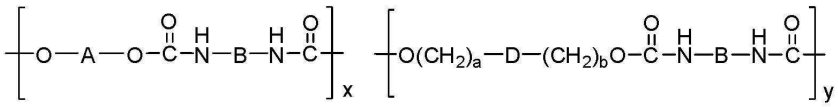
상기 y는 1 내지 99 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체전해질용 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 첨가제 :

[화학식 2]



여기서, 상기 A는 $-(CH_2)_{n1}-$로 표현되는 선형 알킬렌, $-(CH_2CH_2O)_{n2}CH_2CH_2-$로 표현되는 에틸렌옥시 반복구조 또는 폴리에틸렌옥시, $-(CH(CH_3)CH_2O)_{n3}CH(CH_3)CH_2-$로 표현되는 프로필렌옥시 반복구조 또는 폴리프로필렌옥시, 1,4-페닐렌, 1,2-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌(4,4'-biphenylene), 4,4'-(프로판-2,2'-다이일)디페닐렌(Bisphenol-A), 4,4'-디페닐에테르 및 $-(CH_2)_{n4}-D-(CH_2)_{n4}-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 n1은 1 내지 30 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n2는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n3는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n4는 2 내지 20 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

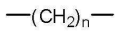
상기 y에 대한 상기 x의 비(x/y)는 0.01 내지 99 이내의 범위이다.

청구항 3

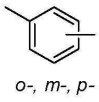
제2항에 있어서,

상기 A는 하기 화학식 3-1 내지 3-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 첨가제 :

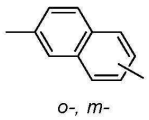
[화학식 3-1]



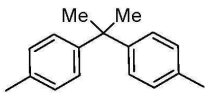
[화학식 3-2]



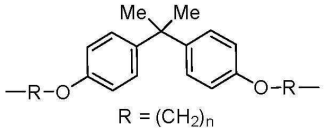
[화학식 3-3]



[화학식 3-4]



[화학식 3-5]



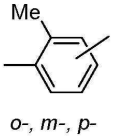
(여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

청구항 4

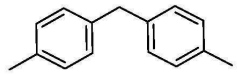
제2항에 있어서,

상기 B는 하기 화학식 4-1 내지 4-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 첨가제 :

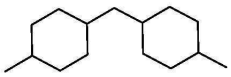
[화학식 4-1]



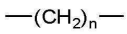
[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



[화학식 4-4]



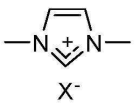
(여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

청구항 5

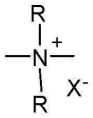
제2항에 있어서,

상기 D는 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 첨가제 :

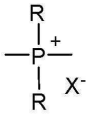
[화학식 5-1]



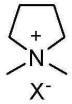
[화학식 5-2]



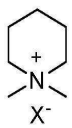
[화학식 5-3]



[화학식 5-4]



[화학식 5-5]



(여기서, X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 또는 원자군으로서, Cl, Br, I, NO_3, CF_3CO_2, BF_4, PF_6, $B(Ph)_4$, Tf_2N, SbF_6, AsF_6, ClO_4, CF_3SO_3, $(FSO_2)_2N$ 및 $(CF_3SO_2)_2N$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 5-1 내지 5-5의 상기 X^-는 PF_6^-, $B(Ph)_4^-$ 및 Tf_2N^-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 첨가제.

청구항 7

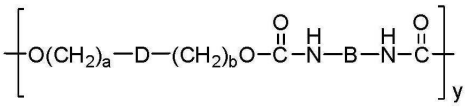
리튬염 및 용매를 포함하는 전해액;

광개시제;

광경화성 고분자; 및

하기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제;를 포함하는, 고체전해질용 조성물 :

[화학식 1]



여기서, 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

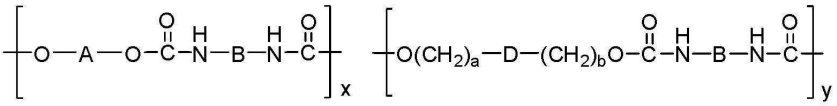
상기 y는 1 내지 99 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고체전해질용 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물 :

[화학식 2]



여기서, 상기 A는 $-(CH_2)_{n1}-$로 표현되는 선형 알킬렌, $-(CH_2CH_2O)_{n2}CH_2CH_2-$로 표현되는 에틸렌옥시 반복구조 또는 폴리에틸렌옥시, $-(CH(CH_3)CH_2O)_{n3}CH(CH_3)CH_2-$로 표현되는 프로필렌옥시 반복구조 또는 폴리프로필렌옥시, 1,4-페닐렌, 1,2-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌(4,4'-biphenylene), 4,4'-(프로판-2,2'-다이일)디페닐렌(Bisphenol-A),

4,4'-디페닐에테르 및 $-(CH_2)_{n4}-D-(CH_2)_{n4}-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 n1은 1 내지 30 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n2는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n3는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n4는 2 내지 20 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

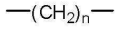
상기 y에 대한 상기 x의 비(x/y)는 0.01 내지 99 이내의 범위이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 A는 하기 화학식 3-1 내지 3-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물 :

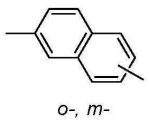
[화학식 3-1]



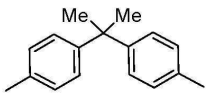
[화학식 3-2]



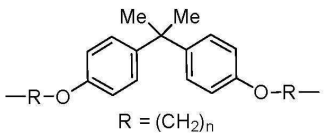
[화학식 3-3]



[화학식 3-4]



[화학식 3-5]



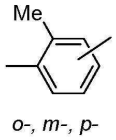
(여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

청구항 10

제8항에 있어서,

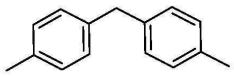
상기 B는 하기 화학식 4-1 내지 4-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물 :

[화학식 4-1]

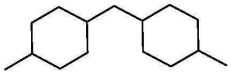


o-, m-, p-

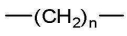
[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



[화학식 4-4]



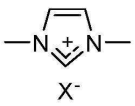
(여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

청구항 11

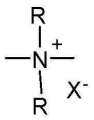
제8항에 있어서,

상기 D는 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물 :

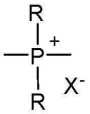
[화학식 5-1]



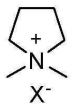
[화학식 5-2]



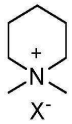
[화학식 5-3]



[화학식 5-4]



[화학식 5-5]



(여기서, X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 또는 원자군으로서, Cl, Br, I, NO_3, CF_3CO_2, BF_4, PF_6, $B(Ph)_4$, Tf_2N, SbF_6, AsF_6, ClO_4, CF_3SO_3, $(FSO_2)_2N$ 및 $(CF_3SO_2)_2N$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 5-1 내지 5-5의 상기 X^-는 PF_6^-, $B(Ph)_4^-$ 및 Tf_2N^-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_3C$ 및 $LiB(Ph)_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 용매는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 플루오로에틸카보네이트(FEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX), 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), γ-부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 용매는 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)을 포함하고, 상기 용매의 조성은 EC : DEC = 1 : 1의 체적 비율인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 캄포르퀴논(camphorquinone), 아크로일 클로라이드(acroyl chloride), TPT(trimethylopropane triacrylate), PEGDA(polyehtylene glycol diacrylate), AIBN, BPO 및 DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 17

제7항에 있어서,

상기 광경화성 고분자는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate : ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 18

제7항에 있어서,

상기 광개시제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부를 포함하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 19

제7항에 있어서,

상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부를 포함하는, 고체전해질용 조성물.

청구항 20

제7항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 고체전해질용 조성물을 기판 상에 도포하는 단계; 및

상기 도포된 고체전해질용 조성물을 광조사하는 단계;를 포함하는, 고체전해질의 제조방법.

청구항 21

제20항에 따른 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질을 포함하는, 리튬 금속 전지.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 고체전해질의 이온 전도도는 10^{-4} 내지 10^{-2} S/cm이고, 리튬 이온 수율은 0.3 내지 0.99인 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물 및 이의 응용에 관한 것으로, 보다 구체적으로 양이온성 전도성 고분자인 고체전해질용 첨가제, 상기 첨가제를 포함하는 고체전해질용 조성물, 상기 조성물을 이용한 고체전해질의 제조방법, 상기 제조방법에 따라 제조된 고체전해질 및 상기 고체전해질을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 금속 전지에 적용되는 리튬 전극은 가볍고 에너지 밀도가 높아 고에너지 밀도 이차전지 소재로 각광받고 있으나, 리튬 금속은 수지상 성장 및 높은 반응성 등으로 인한 전지 안정성, 에너지 밀도 저하 등의 문제로 상업화에 어려움이 있다.

[0003] 리튬 금속을 음극으로 사용할 경우 전지 구동시 전해질과의 부반응으로 인하여 리튬 금속 표면에 전자 밀도 불균일화가 일어나고, 이에 전극 표면에 나뭇가지 형태의 리튬 덴드라이트(dendrite)가 생성되어 전극 표면에 돌기가 형성 또는 성장하여 전극 표면이 매우 거칠어진다. 이러한 리튬 덴드라이트는 전지의 성능저하와 함께 심각한 경우 분리막의 손상 및 전지의 단락(short circuit)을 유발하고, 그 결과, 전지 내 온도가 상승하여 전지의 폭발 및 화재의 위험성이 있다. 이에 리튬 금속 전극의 성능 향상과 안정성을 동시에 갖는 고체전해질 및 이의 제조방법에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0004] 오늘날 충방전이 가능한 이차전지는 전기자동차나 전력저장시스템 등에 사용되는 대용량 전력저장전지와 휴대폰, 캠코더, 노트북 등과 같은 휴대전자기기의 소형 고성능 에너지원으로 널리 이용되고 있다. 리튬이온전지는 니켈-망간 전지나 니켈-카드뮴 전지에 비해단위면적당 용량이 크고, 자기방전율이 낮으며, 메모리 효과가 없어 사용의 편리성에서 장점을 가진다.

[0005] 리튬이온전지는 탄소계 음극, 유기용매를 함유하는 전해질 및 리튬산화물 양극으로 구성되어, 양극 및 음극에서 발생하는 화학반응을 이용하여 충전시에는 양극에서 리튬이온이 빠져나와 전해질을 통해 탄소계 음극으로 이동하고, 방전시에는 충전 과정의 역으로 진행되는 것을 특징으로 한다. 즉, 리튬이온이 양극과 음극을 오고 가는 원리를 이용하여 충방전을 여러 번 할 수 있다.

[0006] 상기 리튬이온전지는 리튬이온의 전달 매질로 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 전해질 용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체전해질을 주로 사용해 왔다. 그러나 이러한 액체 상태의 전해질은 작동 중에 누출, 충격 등에 의한 전지의 안정성에 있어서 여러가지 문제점이 발생하였다. 게다가 상기 비수계 전해질 용매의 높은 인화성으로 인해 발화, 폭발 등의 안정성 문제가 야기되며, 더욱이 액체 상태의 전해질은 리튬 이차전지의 충·방전시에 카보네이트 유기용매가 분해되거나 또는 전극과의 부반응을 일으켜 전지 내부에 가스를 발생시키는 등의 문제를 야기하는 것을 확인하였다. 이러한 반응은 고온 저장시에는 더욱 가속화되기 때문에 가스 발생량이 증가하게 되며, 지속적으로 발생된 가스는 전지의 내압 증가를 유발하여 전지의 두께를 팽창시키는 등 전지의 변형을 초래할 뿐만 아니라, 전지 내 전극면에서의 밀착성에서 국부적인 차이점을 발생시켜 전극반응이 전체 전극면에서 동일하게 일어나지 못하게 한다.

[0007] 따라서, 리튬이온전지의 안전성 확보를 위해, 액체전해질 대신 겔상 전해질 또는 고체전해질을 이용한 전고체 전지(All-Solid Battery)가 제안되고 있다.

[0008] 상기 겔상 전해질은 중합성 단량체 및 중합개시제의 중합 반응에 의해 형성된 고분자 매트릭스에 전해질 염 및 전해질 용매를 포함하는 전해액을 함침시켜 제조되는데, 이 역시 비수계 전해질 용매를 사용하기 때문에 소자의 열 안정성 문제가 여전히 존재하며, 기계적 물성이 취약하고, 액체 전해질에 비해 열등한 전지 성능을 가지고 있어, 아직까지 널리 상업화되지 않고 있다.

[0009] 따라서 종래 액상 전해질 또는 겔 전해질이 갖는 낮은 에너지 밀도를 높이고, 액상의 유기 전해질이 갖는 단점을 극복하며, 전기화학적 안전성을 가진 새로운 초고용량 리튬이온전지용 전해질에 대한 필요성이 여전히 요구

되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 유연성이 높고, 전극과의 계면 안정성이 우수하여 전지 조립 과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있는 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물을 제공하는 것을 첫 번째 목적으로 한다.

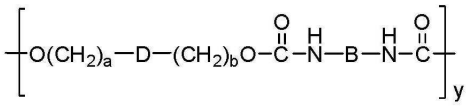
[0011] 또한, 본 발명은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 양이온 전도 수율이 높은 고체전해질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 두 번째 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 리튬 금속 적용시 발생할 수 있는 계면 부반응의 문제를 해결하고, 수명 특성과 성능이 향상된 리튬 금속 전지를 제공하는 것을 세 번째 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제를 개시한다.

[0014] [화학식 1]

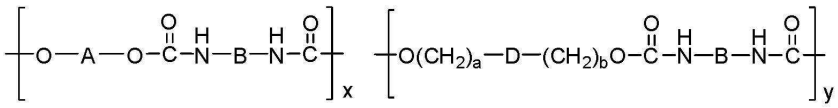


[0015]

[0016] 여기서, 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 y는 1 내지 99 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

[0017] 여기서, 상기 고체전해질용 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 양이온성 전도성 고분자일 수 있다.

[0018] [화학식 2]



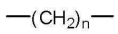
[0019]

[0020] 여기서, 상기 A는 $-(CH_2)_{n1}-$로 표현되는 선형 알킬렌, $-(CH_2CH_2O)_{n2}CH_2CH_2-$로 표현되는 에틸렌옥시 반복구조 또는 폴리에틸렌옥시, $-(CH(CH_3)CH_2O)_{n3}CH(CH_3)CH_2-$로 표현되는 프로필렌옥시 반복구조 또는 폴리프로필렌옥시, 1,4-페닐렌, 1,2-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌(4,4'-biphenylene), 4,4'-(프로판-2,2'-다이일)디페닐렌(Bisphenol-A), 4,4'-디페닐에테르 및 $-(CH_2)_{n4}-D-(CH_2)_{n4}-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 상기 n1은 1 내지 30 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n2는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n3는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n4는 2 내지 20 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 독립

적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 y에 대한 상기 x의 비(x/y)는 0.01 내지 99 이내의 범위이다.

[0021] 또한, 상기 A는 하기 화학식 3-1 내지 3-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

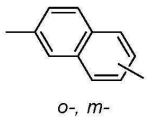
[0022] [화학식 3-1]

[0023] 

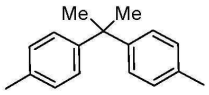
[0024] [화학식 3-2]

[0025] 

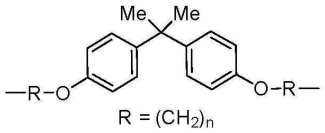
[0026] [화학식 3-3]

[0027] 

[0028] [화학식 3-4]

[0029] 

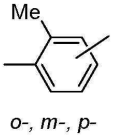
[0030] [화학식 3-5]

[0031] 

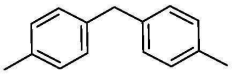
[0032] (여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

[0033] 또한, 상기 B는 하기 화학식 4-1 내지 4-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

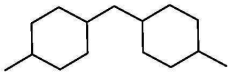
[0034] [화학식 4-1]

[0035] 

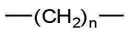
[0036] [화학식 4-2]

[0037] 

[0038] [화학식 4-3]

[0039] 

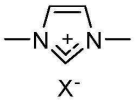
[0040] [화학식 4-4]

[0041] 

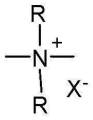
[0042] (여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

[0043] 또한, 상기 D는 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

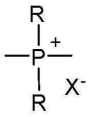
[0044] [화학식 5-1]

[0045] 

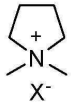
[0046] [화학식 5-2]

[0047] 

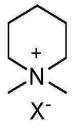
[0048] [화학식 5-3]

[0049] 

[0050] [화학식 5-4]

[0051] 

[0052] [화학식 5-5]

[0053] 

[0054] (여기서, X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 또는 원자군으로서, Cl, Br, I, NO_3, CF_3CO_2, BF_4, PF_6, $B(Ph)_4$, Tf_2N, SbF_6, AsF_6, ClO_4, CF_3SO_3, $(FSO_2)_2N$ 및 $(CF_3SO_2)_2N$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.)

[0055] 여기서, 상기 화학식 5-1 내지 5-5의 상기 X^-는 PF_6^-, $B(Ph)_4^-$ 및 Tf_2N^-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0056] 한편, 본 발명은 리튬염 및 용매를 포함하는 전해액; 광개시제; 광경화성 고분자; 및 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제;를 포함하는, 고체전해질용 조성물을 추가로 개시한다.

[0057] 여기서, 상기 고체전해질용 첨가제는 상기 화학식 2로 표시되는 양이온성 전도성 고분자일 수 있다.

[0058] 또한, 상기 A는 상기 화학식 3-1 내지 3-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0059] 또한, 상기 B는 상기 화학식 4-1 내지 4-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0060] 또한, 상기 D는 상기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[0061] 여기서, 상기 화학식 5-1 내지 5-5의 상기 X^-는 PF_6^-, $B(Ph)_4^-$ 및 Tf_2N^-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느

하나일 수 있다.

[0062] 여기서, 상기 리튬염은 $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_3C$ 및 $LiB(Ph)_4$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0063] 여기서, 상기 용매는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 플루오로에틸카보네이트(FEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX), 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), γ-부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0064] 여기서, 상기 용매는 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)을 포함하고, 상기 용매의 조성은 EC : DEC = 1 : 1의 체적 비율일 수 있다.

[0065] 여기서, 상기 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 캄포르퀴논(camphorquinone), 아크로일 클로라이드(acroyl chloride), TPT(trimethylopropane triacrylate), PEGDA(polyehtylene glycol diacrylate), AIBN, BPO 및 DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0066] 여기서, 상기 광경화성 고분자는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate : ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0067] 여기서, 상기 광개시제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.

[0068] 여기서, 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.

[0069] 한편, 본 발명에 따른 고체전해질의 제조방법은 본 발명의 고체전해질용 조성물을 기판 상에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 고체전해질용 조성물을 광조사하는 단계;를 포함한다.

[0070] 한편, 본 발명에 따른 고체전해질은 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0071] 한편, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질을 포함한다.

[0072] 여기서, 상기 고체전해질의 이온 전도도는 10^{-4} 내지 10^{-2} S/cm이고, 리튬 이온 수율은 0.3 내지 0.99일 수 있다.

발명의 효과

[0073] 상술한 바에 따른 본 발명의 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 유연성이 높고, 전극과의 계면 안정성이 우수하여 전지 조립 과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있다.

[0074] 또한, 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 따라 제조된 고체전해질은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 양이온 전도 수율이 높아질 수 있다.

[0075] 또한, 본 발명의 리튬 금속 전지는 리튬 금속 적용시 발생할 수 있는 계면 부반응의 문제를 해결하고, 수명 특

성과 성능이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0076] 도 1은 본 발명의 고체전해질의 제조방법을 각 단계별로 도시하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체전해질 첨가제의 열적 특성을 평가하기 위하여 열중량 분석법(Thermogravimetric Analysis, TGA)에 의한 측정 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체전해질 첨가제의 열적 특성을 평가하기 위하여 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)에 의한 측정 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

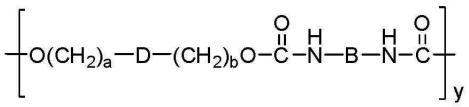
[0077] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0078] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0080] **<고체전해질용 첨가제>**

[0081] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다. 본 명세서는 하기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제를 개시한다.

[0082] [화학식 1]



[0083]

[0084] 여기서, 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0085] 상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

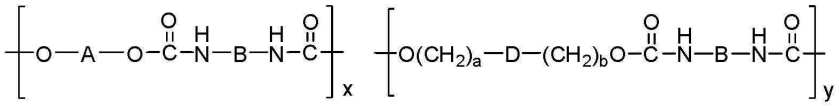
[0086] 상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

[0087] 상기 y는 1 내지 99 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

[0088] 본 발명의 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제는 양이온성 전도성 고분자에 해당한다.

[0089] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 양이온성 전도성 고분자일 수 있다.

[0090] [화학식 2]



[0091]

[0092] 여기서, 상기 A는 $-(CH_2)_{n1}-$로 표현되는 선형 알킬렌, $-(CH_2CH_2O)_{n2}CH_2CH_2-$로 표현되는 에틸렌옥시 반복구조 또는 폴리에틸렌옥시, $-(CH(CH_3)CH_2O)_{n3}CH(CH_3)CH_2-$로 표현되는 프로필렌옥시 반복구조 또는 폴리프로필렌옥시, 1,4-페닐렌, 1,2-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌(4,4'-biphenylene), 4,4'-(프로판-2,2'-다이일)디페닐렌(Bisphenol-A), 4,4'-디페닐에테르 및 $-(CH_2)_{n4}-D-(CH_2)_{n4}-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0093] 상기 n1은 1 내지 30 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n2는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n3는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n4는 2 내지 20 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

[0094] 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0095] 상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

[0096] 상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

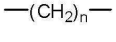
[0097] 상기 y에 대한 상기 x의 비(x/y)는 0.01 내지 99 이내의 범위이다.

[0098] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 a, b는 동일하거나 각각 독립적으로 5 내지 100 중에서 선택되는 어느 하나의 정수일 수 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 80 중에서 선택되는 어느 하나의 정수일 수 있으며, 가장 바람직하게는 10 내지 50 중에서 선택되는 어느 하나의 정수일 수 있다.

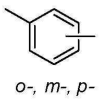
[0099] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 y에 대한 x의 비(x/y)는 0 내지 1, 또는 1 내지 100 이내의 범위일 수 있고, 바람직하게 0.3 내지 10 이내의 범위일 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.5 내지 3 이내의 범위일 수 있다.

[0101] 또한, 본 발명의 상기 A는 하기 화학식 3-1 내지 3-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

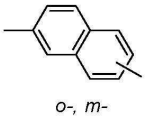
[0102] [화학식 3-1]

[0103] 

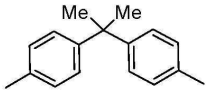
[0104] [화학식 3-2]

[0105] 

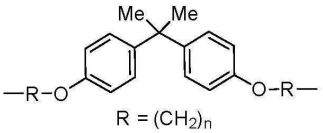
[0106] [화학식 3-3]

[0107] 

[0108] [화학식 3-4]

[0109] 

[0110] [화학식 3-5]

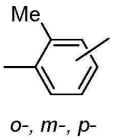
[0111] 

[0112] (여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

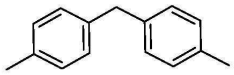
[0113] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 상기 화학식 3-1의 탄소수를 나타내는 n은 2 내지 18의 알킬기인 것이 바람직한데, 이는 고온에서 사용하여도 우수한 유연성을 확보할 수 있기 때문이다.

[0115] 또한, 본 발명의 상기 B는 하기 화학식 4-1 내지 4-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

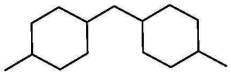
[0116] [화학식 4-1]

[0117] 

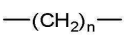
[0118] [화학식 4-2]

[0119] 

[0120] [화학식 4-3]

[0121] 

[0122] [화학식 4-4]

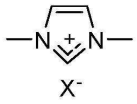
[0123] 

[0124] (여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

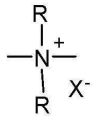
[0125] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 상기 화학식 4-4의 탄소수를 나타내는 n은 2 내지 18의 알킬기인 것이 바람직한데, 이는 고온에서 사용하여도 우수한 유연성을 확보할 수 있기 때문이다.

[0127] 또한, 본 발명의 상기 D는 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

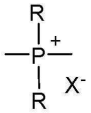
[0128] [화학식 5-1]

[0129] 

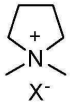
[0130] [화학식 5-2]

[0131] 

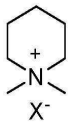
[0132] [화학식 5-3]

[0133] 

[0134] [화학식 5-4]

[0135] 

[0136] [화학식 5-5]

[0137] 

[0138] (여기서, X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 또는 원자군으로서, Cl, Br, I, NO_3, CF_3CO_2, BF_4, PF_6, $B(Ph)_4$, Tf_2N, SbF_6, AsF_6, ClO_4, CF_3SO_3, $(FSO_2)_2N$ 및 $(CF_3SO_2)_2N$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.)

[0140] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 상기 D는 상기 화학식 5-4 또는 5-5인 것이 더욱 바람직한데, 이는 본 발명의 고체전해질용 첨가제의 백본구조에서 피롤리디늄 또는 피페리디늄 염이 도입될 때, 1.15 내지 1.3배 이상의 치수 안정성을 확보할 수 있기 때문이다.

[0142] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 상기 화학식 5-1 내지 5-5의 상기 X^-는 PF_6^-, $B(Ph)_4^-$ 및 Tf_2N^-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 더욱 바람직한데, 이는 온도 변화에도 가장 높은 이온전도도를 유지할 수 있도록 하기 때문이다.

[0144] 종래 기술에 따른 광경화성 전해질은 액체 상태로 존재하다가 광경화시 고체전해질을 형성하게 된다. 이러한 광경화성 전해질은 기계적 물성이 우수한 경우에는 전해질의 이온전도도가 만족할만한 수준에 이르지 못하고, 전해질의 이온전도도가 우수하면 유연성과 같은 기계적 물성이 양호하지 못해, 실제 전해질로 적용에 많은 한계점이 존재했다.

[0145] 본 발명의 고체전해질용 첨가제는 종래의 광경화성 전해질에 첨가됨으로써, 전해질의 유연성과 같은 기계적 물성을 지속적으로 유지할 수 있게 하고, 전극과 전해질 계면에서 안정성을 확보할 수 있으므로 전기 조립과정에

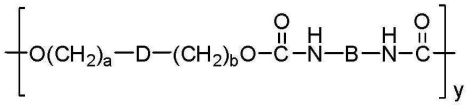
서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있도록 한다. 그리고 이온전도도를 개선할 수 있고, 액체 전해질에 대한 안정성을 확보할 수 있다.

[0146] 따라서, 본 발명의 고체전해질용 첨가제는 고체전해질의 이온전도도와 기계적 물성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 액체 전해질에 대한 안정성의 향상도 도모할 수 있으므로, 이를 포함하여 제조된 고체전해질을 이용하여 수명과 성능이 전체적으로 향상된 리튬이차전지를 제작할 수 있게 되는 것이다.

[0148] **<고체전해질용 조성물>**

[0149] 한편, 본 명세서는 리튬염 및 용매를 포함하는 전해액; 광개시제; 광경화성 고분자; 및 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제;를 포함하는, 고체전해질용 조성물을 추가로 개시한다.

[0150] [화학식 1]

[0151] 

[0152] 여기서, 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0153] 상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

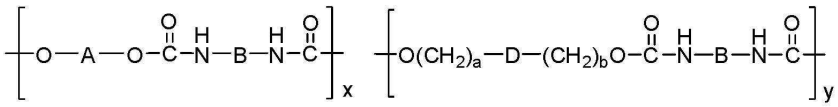
[0154] 상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

[0155] 상기 y는 1 내지 99 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

[0156] 여기서, 하기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제에 관한 사항은 상술한 <고체전해질용 첨가제>를 준용한다.

[0158] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 양이온성 전도성 고분자일 수 있다.

[0159] [화학식 2]

[0160] 

[0161] 여기서, 상기 A는 $-(CH_2)_{n1}-$로 표현되는 선형 알킬렌, $-(CH_2CH_2O)_{n2}CH_2CH_2-$로 표현되는 에틸렌옥시 반복구조 또는 폴리에틸렌옥시, $-(CH(CH_3)CH_2O)_{n3}CH(CH_3)CH_2-$로 표현되는 프로필렌옥시 반복구조 또는 폴리프로필렌옥시, 1,4-페닐렌, 1,2-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌(4,4'-biphenylene), 4,4'-(프로판-2,2'-다이일)디페닐렌(Bisphenol-A), 4,4'-디페닐에테르 및 $-(CH_2)_{n4}-D-(CH_2)_{n4}-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0162] 상기 n1은 1 내지 30 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n2는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n3는 1 내지 100 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고, 상기 n4는 2 내지 20 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

[0163] 상기 B는 디메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 2-메틸펜타메틸렌, 2-에틸부틸렌, 부틸렌, 이소포론, 시클로헥산, 디페닐메탄, 나프틸렌, 톨릴렌, 3,3'-디메틸비페닐, 1,2-디페닐에탄 및 페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0164] 상기 D는 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피라지늄, 피

라졸륨, 포스포늄, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 티아졸륨, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 암모늄, 설포늄, 벤지미다졸륨 및 구아니디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이온염이고,

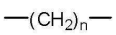
[0165] 상기 a 및 상기 b는 각각 독립적으로 3 내지 24 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이고,

[0166] 상기 y에 대한 상기 x의 비(x/y)는 0.01 내지 99 이내의 범위이다.

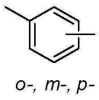
[0167] 마찬가지로, 하기 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에 관한 사항은 상술한 <고체전해질용 첨가제>를 준용한다.

[0169] 또한, 본 발명의 상기 A는 하기 화학식 3-1 내지 3-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

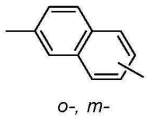
[0170] [화학식 3-1]

[0171] 

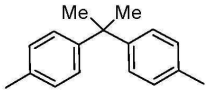
[0172] [화학식 3-2]

[0173] 

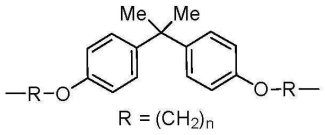
[0174] [화학식 3-3]

[0175] 

[0176] [화학식 3-4]

[0177] 

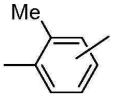
[0178] [화학식 3-5]

[0179] 

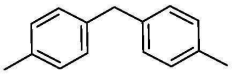
[0180] (여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

[0181] 또한, 본 발명의 상기 B는 하기 화학식 4-1 내지 4-4로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

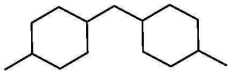
[0182] [화학식 4-1]

[0183] 

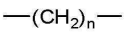
[0184] [화학식 4-2]

[0185] 

[0186] [화학식 4-3]

[0187] 

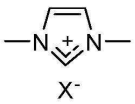
[0188] [화학식 4-4]

[0189] 

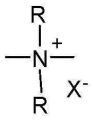
[0190] (여기서, n은 2 내지 18 이내의 범위에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.)

[0191] 또한, 본 발명의 상기 D는 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

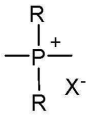
[0192] [화학식 5-1]

[0193] 

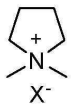
[0194] [화학식 5-2]

[0195] 

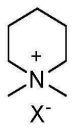
[0196] [화학식 5-3]

[0197] 

[0198] [화학식 5-4]

[0199] 

[0200] [화학식 5-5]

[0201] 

[0202] (여기서, X는 음이온을 이룰 수 있는 원소 또는 원자군으로서, Cl, Br, I, NO_3, CF_3CO_2, BF_4, PF_6, $B(Ph)_4$, Tf_2N, SbF_6, AsF_6, ClO_4, CF_3SO_3, $(FSO_2)_2N$ 및 $(CF_3SO_2)_2N$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.)

[0203] 또한, 본 발명의 화학식 2의 고체전해질용 첨가제에서 상기 화학식 5-1 내지 5-5의 상기 X^-는 PF_6^-, $B(Ph)_4^-$ 및

Tf_2N^-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 더욱 바람직한데, 이는 온도 변화에도 가장 높은 이온전도도를 유지할 수 있도록 하기 때문이다.

[0205] 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 리튬염은 $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_3C$ 및 $LiB(Ph)_4$로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0206] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 리튬염의 농도는 10^{-5} 내지 1 M의 범위 이내인 것이 바람직한데, 이는 양이온성 고분자와의 상호작용을 극대화하여 리튬 이온 전도성이 높아질 수 있기 때문이다.

[0208] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 용매는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 플루오로에틸카보네이트(FEC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란(2MeTHF), 디옥솔란(DOX), 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), γ-부티로락톤(GBL), 아세토니트릴(AN) 및 술포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0209] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 용매는 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)인 것이 더욱 바람직하고, 상기 용매의 조성은 EC : DEC = 1 : 1의 체적 비율일 수 있다.

[0211] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 광개시제는 자외선과 같은 광에 의하여 라디칼(radical)을 형성할 수 있는 화합물이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0212] 보다 구체적으로, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 광개시제는 HMPP(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 캄포르퀴논(camphorquinone), 아크로일 클로라이드(acroyl chloride), TPT(trimethylopropane triacrylate), PEGDA(polyehtylene glycol diacrylate), AIBN, BPO 및 DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0214] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 광경화성 고분자는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate : ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0215] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 광경화성 고분자는 전해액 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부를 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0216] 가령, 상기 중량비를 기준으로 전해액의 상대적인 함량이 너무 낮은 경우에는 과도한 가교 결합으로 인해 이온전도도가 저하되어 이차전지의 성능 저하를 초래하게 되는 문제점이 있고, 상기 중량비를 기준으로 전해액의 상대적인 함량이 너무 높은 경우에는 겔이 제대로 형성되지 않는 문제점이 있다.

[0218] 또한, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 광개시제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부를 포함할 수 있고, 상기 광개시제의 중량비가 상기 범위를 만족하는 경우 중합 반응이 원활하게 진행될 수 있다.

[0219] 여기서, 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 20 내지 50 중량부를 포함할 수 있으며, 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제의 중량비가 상기 범위를 만족하는 경우 전해질 내 음이온의 이동성을 최소화하여 리튬 전극과의 계면 안정성을 확보할 수 있다.

[0220] 마찬가지로, 상기 화학식 2의 고체전해질용 첨가제는 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부를 포함할 수 있고, 바람직하게는 20 내지 50 중량부를 포함할 수 있으며, 상기 화학식 2의 고체전해질용 첨가제의 중량비가 상기 범위를 만족하는 경우 전해질 내 음이온의 이동성을 최소화하여 리튬 전극과의 계면 안정성을 확보할 수 있다.

[0222] 본 발명의 고체전해질용 조성물에 의하여 제조된 고체전해질은 양이온성 전도성 고분자에 해당하는 상기 화학식 1 또는 2의 고체전해질용 첨가제에 의해 전해액 내 음이온의 이동성을 억제하여 높은 리튬 이온 전도성을 가질 수 있도록 할 수 있다.

[0223] 즉, 본 발명의 고체전해질용 조성물에서 상기 화학식 1 또는 2의 고체전해질용 첨가제가 포함되지 않는 경우, 전해액 내 음이온의 이동성이 높아 리튬 전극과의 계면 부반응이 발생하는 문제가 나타날 수 있다.

[0225] **<고체전해질의 제조방법, 이에 따라 제조된 고체전해질 및 이의 응용>**

[0226] 한편, 본 명세서는 본 발명의 고체전해질용 조성물을 기판 상에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 고체전해질용 조성물을 광조사하는 단계;를 포함하는 고체전해질의 제조방법을 추가로 개시한다. 여기서, 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제 및 상기 화학식 1의 고체전해질용 첨가제를 포함하는 고체전해질용 조성물에 관한 사항은 상술한 <고체전해질용 첨가제> 및 <고체전해질용 조성물>을 준용한다.

[0227] 도 1은 본 발명의 고체전해질의 제조방법을 각 단계별로 도시하여 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 고체전해질의 제조방법은 본 발명의 고체전해질용 조성물을 기판 상에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 고체전해질용 조성물을 광조사하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0229] 본 발명의 고체전해질의 제조방법에서 고체전해질용 조성물을 기판 상에 도포하는 단계는 전해질 형성시 통상적으로 이용가능한 도포 방법이라면 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 스핀코팅, 롤코팅, 커튼코팅, 압출, 캐스팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄 및 닥터블레이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 하나 이상의 방법이 이용될 수 있다.

[0230] 본 발명의 고체전해질의 제조방법에서 상기 도포된 고체전해질용 조성물을 광조사하는 단계는 자외선(UV)에 의하여 광조사될 수 있다. 자외선과 같은 광을 이용하여 중합반응을 실시함으로써, 리튬 금속 박막 상부에 고체전해질을 형성하는 경우 리튬 금속 박막이 열에 의해 변형되는 것을 방지할 수 있다.

[0231] 본 발명의 고체전해질의 제조방법에서 상기 도포된 고체전해질용 조성물을 광조사하는 단계는 1초 이상 1분 이내의 범위에서 수행될 수 있다.

[0233] 한편, 본 명세서는 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질을 개시하고, 뿐만 아니라 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질을 포함하는 리튬 금속 전지를 추가로 개시한다.

[0234] 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질은 본 발명의 고체전해질용 첨가제에 의한 적정한 유동성을 가지므로 높은 이온전도도와 함께, 탄성을 가질 수 있어 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

[0236] 보다 구체적으로, 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질은 10^{-4} 내지 10^{-2} S/cm의 이온전

도도, 리튬 이온 수율 (Li^+ transference number)은 1이하; 0.99 이하; 또는 0.3 내지 0.99일 수 있으며, 1 MPa 내지 5 GPa의 인장강도를 가질 수 있다.

[0237] 일반적인 고분자 기반 고체전해질은 0.4 이하의 낮은 양이온 수율을 갖는데 반해, 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질은 유연성과 기계적 물성을 동시에 만족시킬 뿐만 아니라, 동시에 우수한 양이온 수율을 나타낼 수 있다.

[0239] 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질을 포함하는 리튬 금속 전지는 리튬 금속 전극을 포함하는 리튬 금속 전지, 리튬 공기 이차전지 및 리튬 황 이차전지인 것이 바람직하나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0240] 본 발명의 리튬 금속 전지는 양극과 리튬 금속 음극 사이에 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질이 개재되어 있는 구조일 수 있다. 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질과 양극 사이에는 중간층이 더 포함될 수 있다. 상기 중간층은 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질과 다른 조성을 갖고 있는 액체 전해질, 고분자 이온성 액체, 고체 전해질, 겔 전해질 및 세퍼레이터로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0241] 또한, 본 발명의 리튬 금속 전지에서 고체전해질의 이온 전도도는 10^{-4} 내지 10^{-2} S/cm이고, 리튬 이온 수율은 1 이하; 0.99 이하; 또는 0.3 내지 0.99일 수 있다.

[0243] 또한, 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체전해질을 포함하는 리튬 금속 전지는 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈 및 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩으로 사용될 수 있다.

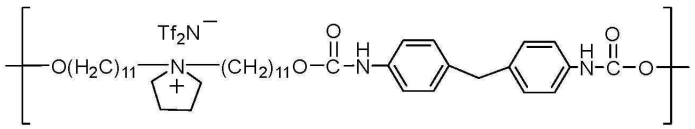
[0244] 본 발명에 따른 전지팩은 특히 높은 유연성과 수명특성 등이 요구되는 다양한 디바이스에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 휴대전화, 노트북, 컴퓨터, 풍력이나 태양광 등의 발전설비의 축전지, 전기자동차, 무정전 전원장치, 가정용 축전지 등의 분야에서 널리 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0246] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0248] {실시예 및 평가}

[0249] 실시예 1-1. 전도성 고분자 pyrrolidinium Tf_2N polyurethane(M-Tf_2N)의 합성

[0250] [화학식 6]

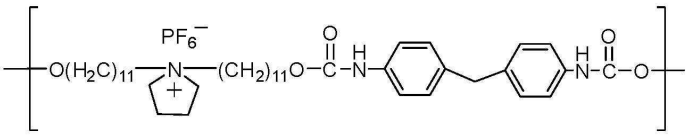


[0251]

[0252] 디하이드록시 피롤리디늄 Tf_2N^-(dihydroxyl pyrrolidinium Tf_2N^-) 1.0 당량과 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 1.0 당량을 dimethyl sulfoxide 용매에 녹이고 촉매로 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(DABCO, 130 ppm)을 첨가한 후 질소 기체와 함께 90 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 메탄올에 3회 이상 침전시켜 상기 화학식 6의 고체전해질용 첨가제를 얻었다.

[0254] 실시예 1-2. 전도성 고분자 pyrrolidinium PF_6 polyurethane(M-PF_6)의 합성

[0255] [화학식 7]

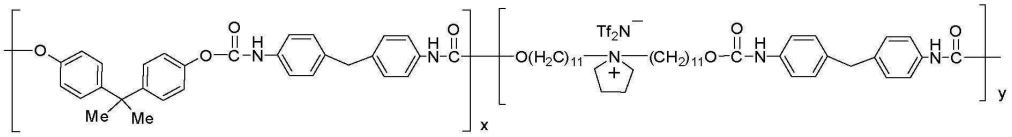


[0256]

[0257] 디하이드록시 피롤리디늄 PF_6^-(dihydroxyl pyrrolidinium PF_6^-) 1.0 당량과 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 1.0 당량을 dimethyl sulfoxide 용매에 녹이고 촉매로 DABCO(130 ppm)을 첨가한 후 질소 기체와 함께 90 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 메탄올에 3회 이상 침전시켜 상기 화학식 7의 고체전해질용 첨가제를 얻었다.

[0259] 실시예 1-3. 전도성 고분자 pyrrolidinium Tf_2N-BPA copolyurethane(M-BPA-Tf_2N)의 합성

[0260] [화학식 8]

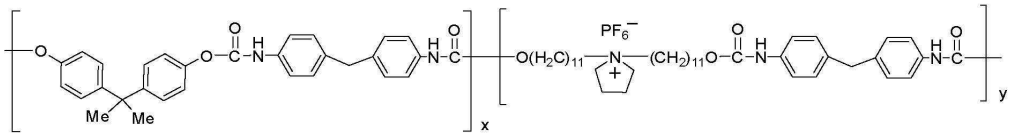


[0261]

[0262] 디하이드록시 피롤리디늄 Tf_2N^-(dihydroxyl pyrrolidinium Tf_2N^-) 0.5 당량, bisphenol-A 0.5 당량 및 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 1.0 당량을 dimethyl sulfoxide 용매에 녹이고 촉매로 DABCO(130 ppm)을 첨가한 후 질소 기체와 함께 90 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 메탄올에 3회 이상 침전시켜 상기 화학식 8의 고체전해질용 첨가제를 얻었다. 본 실시예에서는 상기 화학식 8에서의 x/y 비율을 1.0으로 제조하였다.

[0264] 실시예 1-4. 전도성 고분자 pyrrolidinium PF_6-BPA copolyurethane(M-BPA-PF_6)의 합성

[0265] [화학식 9]



[0266]

[0267] 디하이드록시 피롤리디늄 PF_6^-(dihydroxyl pyrrolidinium PF_6^-) 0.5 당량, bisphenol-A 0.5 당량 및 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 1.0 당량을 dimethyl sulfoxide 용매에 녹이고 촉매로 DABCO(130 ppm)을 첨가한 후 질소 기체와 함께 90 °C에서 반응시켰다. 반응 완료 후 메탄올에 3회 이상 침전시켜 화학식 9의 고체전해질용 첨가제를 얻었다. 본 실시예에서는 화학식 9에서의 x/y 비율을 1.0으로 제조하였다.

[0269] 실시예 2-1. 본 발명에 따른 고체전해질의 제조

[0270] EC:DEC가 1:1 체적비(v/v)로 혼합된 용매를 준비하고, 여기에 1 M의 $LiPF_6$ 혼합하여 액체 전해질을 제조하였다. 상기 액체 전해질에 상기 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온(2-

hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one: HMPP), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate : ETPTA)를 부가하여 고체전해질용 조성물을 얻었다.

[0271] 상기 액체 전해질 100 중량부를 기준으로 ETPTA(광경화성 고분자)는 30 중량부 첨가하였고, 상기 광경화성 고분자 100 중량부를 기준으로 전도성 고분자 25 중량부, HMPP(광개시제) 5 중량부를 첨가하였다.

[0272] 상기 고체전해질용 조성물을 기재 상에 닥터 블레이드를 이용하여 코팅한 다음, 여기에 UV를 약 1분 동안 조사하여 막 형태의 고체전해질을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 50 ㎛이었다.

[0274] 실시예 2-2. 본 발명에 따른 고체전해질의 제조

[0275] 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 실시예 1-2로부터 제조된 전도성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 본 발명에 따른 고체전해질을 제조하였다.

[0277] 실시예 2-3. 본 발명에 따른 고체전해질의 제조

[0278] 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 실시예 1-3으로부터 제조된 전도성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 본 발명에 따른 고체전해질을 제조하였다.

[0280] 실시예 2-4. 본 발명에 따른 고체전해질의 제조

[0281] 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자 대신 실시예 1-4로부터 제조된 전도성 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 본 발명에 따른 고체전해질을 제조하였다.

[0283] 비교예 1. 고체전해질의 제조

[0284] 고체전해질용 조성물 제조시 실시예 1-1로부터 제조된 전도성 고분자가 부가되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법에 따라 실시하여 본 발명의 일 비교예에 따른 고체전해질을 제조하였다.

[0286] 제조예 1. 이온전도도 측정 전지의 제조

[0287] 실시예 2-1에 따라 제조된 본 발명의 고체전해질을 동일한 스테인레스 포일 2장 사이에 겹쳐 이온전도도 측정 전지를 제조하였다.

[0289] 제조예 2. 리튬 금속 대칭 전지의 제조

[0290] 실시예 2-1에 따라 제조된 본 발명의 고체전해질을 동일한 리튬 금속 포일 2장 사이에 겹쳐 리튬 금속 대칭 전지를 제조하였다.

[0292] 실험예 1 및 평가. 본 발명의 고체전해질용 첨가제인 전도성 고분자의 열적 특성 평가

[0293] 본 발명의 고체전해질용 첨가제인 실시예 1-1 내지 실시예 1-4의 전도성 고분자에 대하여 온도에 따른 열적 특성 평가를 위하여 열중량 분석법(Thermogravimetric Analysis, TGA) 및 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 통하여 이를 분석하였다.

[0294] 열중량 분석법(TGA)는 TA Instrument사의 SDT600을 사용하여 측정하였고, 시차주사 열량법(DSC)는 TA Instrument사의 Q200 시차주사 열량분석계를 통하여 원하는 온도 범위에서의 열적 변화 특성을 분석하여 도 2에 나타내었다.

[0296] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체전해질 첨가제의 열적 특성을 평가하기 위하여 열중량 분석법

(Thermogravimetric Analysis, TGA)에 의한 측정 결과를 도시한 것이다.

[0297] 보다 구체적으로, 도 2는 실시예 1-1의 전도성 고분자에 대한 열적 특성을 분석하여 나타낸 그래프이다. 도 2를 참조하면, 실시예 1-1의 전도성 고분자는 286 ℃에서 무게가 5 % 감소함을 확인하였고, 대략 270 °C까지 열적으로 안정한 것을 확인할 수 있다.

[0298] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체전해질 첨가제의 열적 특성을 평가하기 위하여 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)에 의한 측정 결과를 도시한 것이다.

[0299] 보다 구체적으로, 도 3은 실시예 1-1의 전도성 고분자에 대한 열적 특성을 분석하여 나타낸 그래프이다. 도 3을 참조하면, 실시예 1-1의 전도성 고분자는 39 °C에서 유리전이온도(Glass Trnasition Temperature, T_g)를 나타내며, 그보다 높은 온도 범위에서는 별다른 상전이 특성을 나타내지 않아, 무정형(amorphous) 고분자 물질인 것을 확인할 수 있다.

[0301] 실험예 2 및 평가. 본 발명에 따른 고체전해질의 이온전도도 측정

[0302] 실시예 2-1에 따라 제조된 고체전해질과 비교예 1에 따라 제조된 고체전해질의 이온전도도를 하기 방법에 따라 측정하였다. 제조예 1에 따라 제조된 이온전도도 측정 전지를 상온에서 1 mHz 내지 1 MHz 주파수 범위와 10 mV의 교류진폭을 인가하여 이온 전도 저항을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0304] 실험예 3 및 평가. 본 발명에 따른 고체전해질의 리튬 이온 수율 측정

[0305] 실시예 2-1에 따라 제조된 고체전해질과 비교예 1에 따라 제조된 고체전해질의 리튬 이온 수율을 하기 방법에 따라 측정하였다. 제조예 2에 따라 제조된 리튬 금속 대칭 전지를 상온에서 10 mV의 직류전압을 1 시간동안 인가하였고, 직류전압 인가 전과 후에 실험예 2와 같은 방법으로 이온 전도 저항을 측정하여 리튬 이온 수율을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0306]

	이온 전도도(S/cm)	리튬 이온 수율
실시예 2-1	4.14×10^{-3}	0.84
비교예 1	1.89×10^{-3}	0.36

[0307] 상기 표 1은 실시예 2-1의 본 발명에 따른 고체전해질과 비교예 1의 고체전해질의 이온전도도와 리튬 이온 수율을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 상기 표 1을 참조하면, 실시예 2-1의 본 발명에 따른 고체전해질은 이온 전도도가 4.14×10^{-3} S/cm이고, 리튬 이온 수율이 0.84인 반면에, 비교예 1의 고체전해질은 이온 전도도가 1.89×10^{-3} S/cm이고, 리튬 이온 수율이 0.36인 것을 확인할 수 있다. 상기 실험예 2 및 3으로부터 실시예 2-1의 본 발명에 따른 고체전해질이 비교예 1의 고체전해질에 비하여 이온 전도도 특성이 높을 뿐만 아니라, 리튬 이온 수율도 약 2.5배 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0309] 상술한 바에 따른 본 발명의 고체전해질용 첨가제, 이를 포함하는 고체전해질용 조성물은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 유연성이 높고, 전극과의 계면 안정성이 우수하여 전지 조립 과정에서 발생하는 물리적 결함을 최소화할 수 있다.

[0310] 또한, 본 발명의 고체전해질의 제조방법에 따라 제조된 고체전해질은 기존의 광경화성 전해질에 비하여 양이온 전도 수율이 높아질 수 있다.

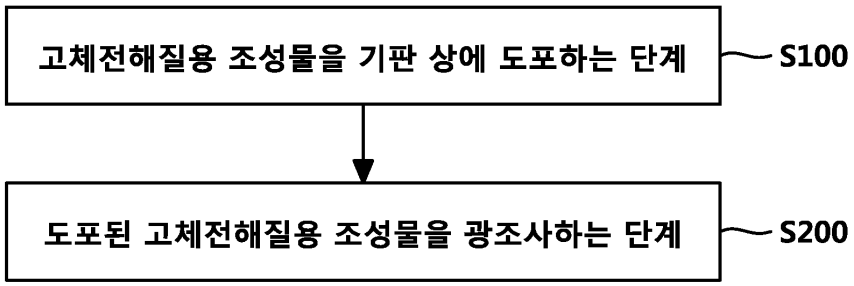
[0311] 또한, 본 발명의 리튬 금속 전지는 리튬 금속 적용시 발생할 수 있는 계면 부반응의 문제를 해결하고, 수명 특성과 성능이 향상될 수 있다.

[0313] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

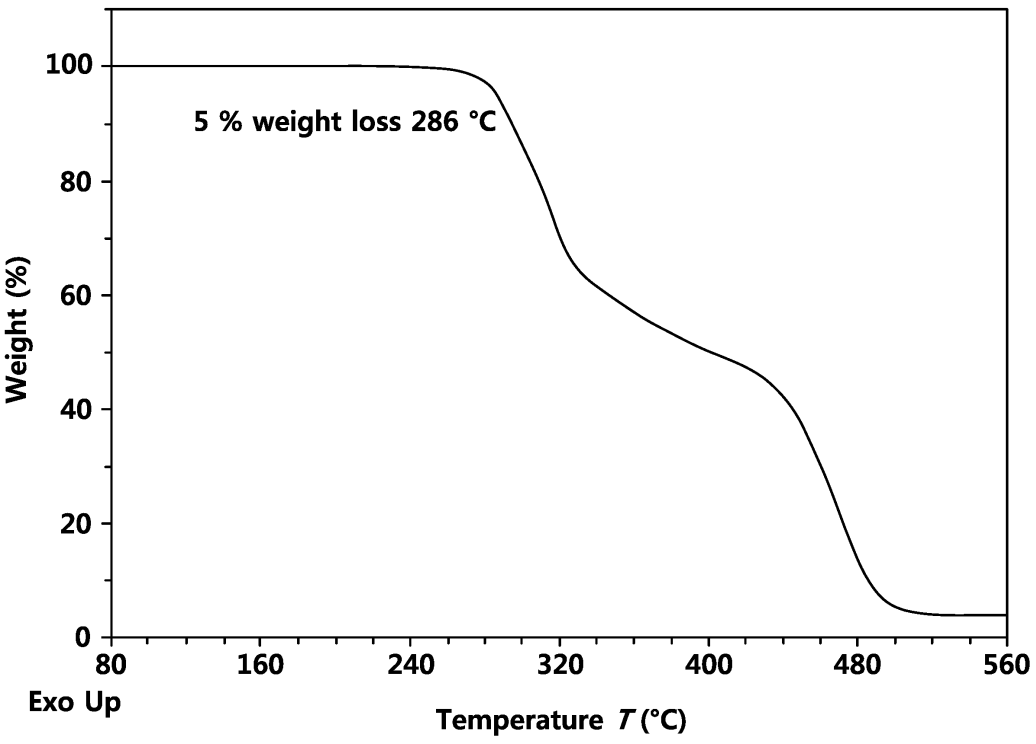
[0314] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

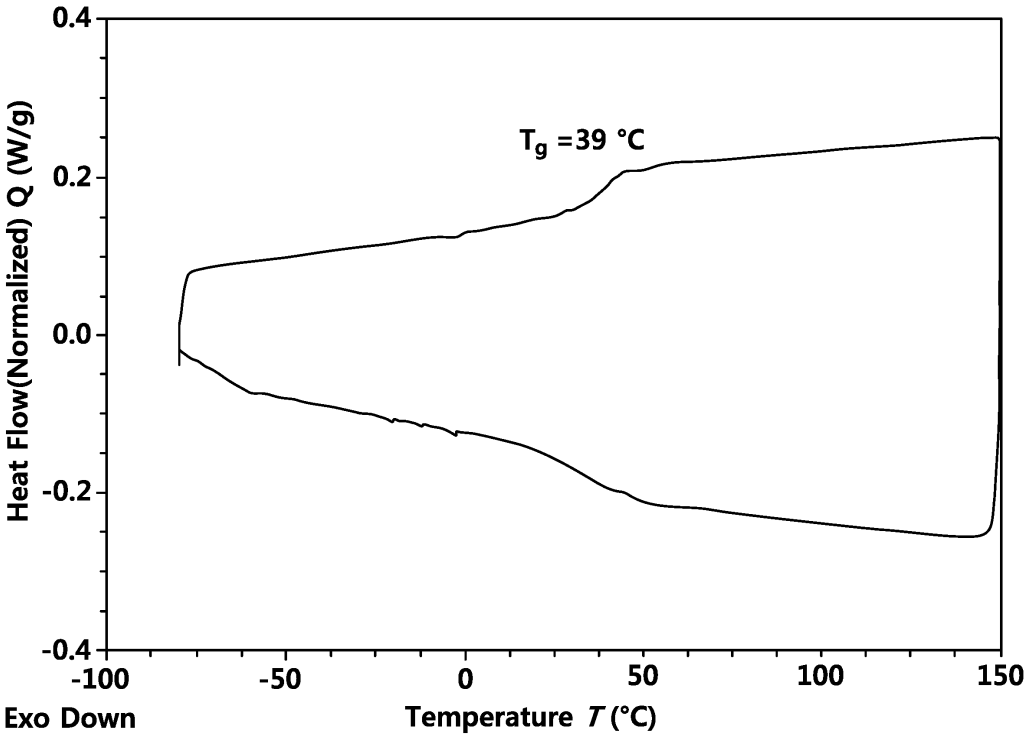
도면1



도면2



도면3


0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
Heat Flow(Normalized) Q (W/g)
Tg =39 °C
-100
-50
0
50
100
150
Exo Down
Temperature T (°C)