

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일

2025 년 7 월 10 일 (10.07.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2025/147124 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0565 (2010.01)

C08F 222/10 (2006.01)

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

C08F 212/14 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2025/000100

(22) 국제출원일:

2025 년 1 월 3 일 (03.01.2025)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2024-0002097 2024 년 1 월 5 일 (05.01.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (KR).

(72) 발명자: 김지영 (KIM, Jiyoung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (KR). 김동규 (KIM, Dong Kyu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (KR). 한혜은 (HAN, Hyeaen); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (KR).

(74) 대리인: 특허법인 광장리앤고 (LEE & KO IP); 04532 서울특별시 중구 남대문로 63, 3층 (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ALL-SOLID-STATE BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) Abstract: According to the present invention, a composite polymer electrolyte having excellent ionic conductivity as well as mechanical strength, and a method for manufacturing same can be provided. In addition, according to the present invention, the composite polymer electrolyte is particularly applied to an all-solid-state battery using lithium metal or a lithium alloy as a negative electrode, thereby suppressing the generation of lithium dendrites and improving lifespan characteristics.

(57) 요약서: 본 발명에 따르면, 기계적 강도뿐만 아니라 이온전도도 또한 우수한 복합 고분자 전해질 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 본 발명에 따르면 또한, 상기와 같은 복합 고분자 전해질이 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 전고체 전지에 적용되어 리튬 덴드라이트 발생을 억제하고 수명 특성을 향상시킬 수 있다.



WO 2025/147124 A1

발명의 설명

발명의 명칭: 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2024년 01월 05일자 대한민국 특허 출원 제 2024-0002097 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다. 본 발명은 단이온 전도성 복합 고분자 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬이온 이차전지에서 흔히 사용되어 온 유기 액상 전해액은 가연성, 부식성, 열적 불안정성, 고전압 불안정성, 누액과 같은 문제점을 가지고 있으며, 배터리의 이상 거동 시 발화 또는 폭발을 유발할 수 있어 문제된다.
- [3] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 상기 유기 액상 전해액을 보다 안정성이 뛰어난 형태로 대체하기 위한 연구가 진행되어 왔으며, 하나의 대안으로서 고분자 전해질이 제안되었다.
- [4] 고분자 전해질은 고체 전해질의 일종으로, 전해액 누액, 또는 이상 거동 시 전해액의 가연성 기체화의 위험 등에서 벗어날 수 있어 액체 전해질 대비 안정성이 우수하다. 또한 누액 현상이 일어나지 않기 때문에 단단한 외부 포장재를 대체한 얇고 가볍고 유연한 전지를 만들 수도 있으며, 높은 에너지 밀도, 낮은 휘발성과 반응성 등의 여러 장점을 지니고 있어 각광받고 있다.
- [5] 그러나 고분자 전해질은 기계적 강도가 약하고, 이온전도도가 낮아 우수한 성능을 가지는 전고체 전지의 구현에 어려움이 있다. 특히 최근 에너지밀도 향상을 위해 리튬 금속을 음극으로 이용하는 시도가 있는데, 리튬 금속을 음극으로 이용하는 경우, 리튬 덴드라이트 발생으로 인한 수명특성 저하 등이 문제된다.

발명의 내용

기술적 과제

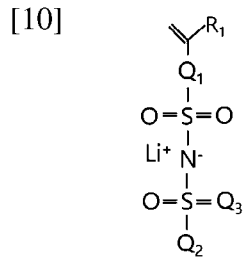
- [6] 본 발명은, 기계적 강도뿐만 아니라 이온전도도 또한 우수한 복합 고분자 전해질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 본 발명은 또한, 상기와 같은 복합 고분자 전해질이 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 전고체 전지에 적용되어 리튬 덴드라이트 발생을 억제하고 수명 특성을 향상시키도록 하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

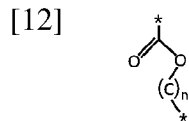
- [8] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자; 환형 카보네이트; 및 무기입자;를 포함하고, 상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한

상기 환형 카보네이트 간 몰 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질에 관한 것이다:

[9] [화학식 1]



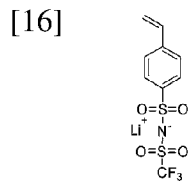
[11] [화학식 2]



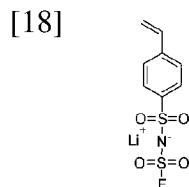
[13] 상기 식에서, Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고, R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고, Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며, Q_3 는 $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이다.

[14] 일 구현예에서, 상기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체는 하기 화학식 A 내지 E로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다:

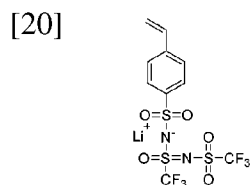
[15] [화학식 A]



[17] [화학식 B]

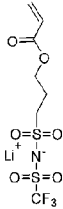


[19] [화학식 C]



[21] [화학식 D]

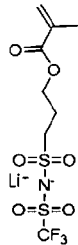
[22]



[23]

[화학식 E]

[24]



[25]

일 구현예에서, 상기 무기 입자가 리튬-란탄-지르코늄-탄탈 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Tantalum Oxide; LLZTO), 리튬-란탄-지르코늄 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Oxide; LLZO), 리튬-란탄-탄탈 산화물(Lithium Lanthanum Tantalum Oxide; LLTaO), 리튬-란탄-티타네이트(Lithium Lanthanum Titanate; LLT), 리튬-인-옥시나이트라이드(Lithium Phosphorous Oxynitride; LiPON), 리튬 오르토실리케이트(Lithium Orthosilicate; Li_4SiO_4), 리튬 보레이트(Lithium Borate; Li_3BO_3), 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(Lithium Aluminum Germanium Phosphate; LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(Lithium Aluminum Titanium Phosphate; LATP), 리튬-란탄-지르코늄-나이오븀 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Niobium Oxide; LLZ-Nb) 및 리튬 오르토실리케이트-리튬 인산염 복합체(Lithium Orthosilicate-Lithium Phosphate Composite; $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 활성 무기입자이거나, 또는 산화아연(Zinc oxide; ZnO), 이산화규소(Silicon Dioxide; SiO_2), 산화알루미늄(Aluminum Oxide; Al_2O_3) 및 이산화티타늄(Titanium Dioxide; TiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비활성 무기입자인 것을 특징으로 할 수 있다.

[26]

일 구현예에서, 상기 활성 무기입자의 입자크기가 $1.5\mu\text{m}$ 이하이고, 비활성 무기입자의 입자크기가 500 nm 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.

[27]

일 구현예에서, 상기 가교결합제는 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(Polyethylene Glycol Diacrylate; PEGDA), 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트(Polyethylene Glycol Dimethacrylate; PEGDMA), 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에터 아크릴레이트(Polyethylene Glycol Monoethyl Ether Acrylate; PEGMEA), 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(Polyethylene Glycol Monomethacrylate; PEGMEMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol Triacrylate; PETA), 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트(1,6-Hexanediol Diacrylate; HDDA), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane Triacrylate; TMPTA), 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트(Trimethylolpropane Trimethacrylate;

TMPTMA) 및 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate; ETPTA) 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[28] 일 구현예에서, 상기 가교결합제의 수평균분자량(Mn)이 100 내지 10000 g/mol 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[29] 일 구현예에서, 상기 환형 카보네이트가 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate; PC), 부틸렌 카보네이트(Butylene Carbonate; BC), 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate; VC) 및 γ -부티로락톤(γ -Butyrolactone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[30] 일 구현예에서, 본 발명의 복합 고분자 전해질은 상기 단이온 전도성 고분자를 40 중량% 이하 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

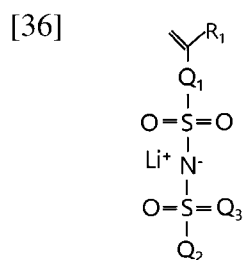
[31] 일 구현예에서, 본 발명의 복합 고분자 전해질은 상기 무기입자를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[32] 일 구현예에서, 본 발명의 복합 고분자 전해질은 상기 환형 카보네이트를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

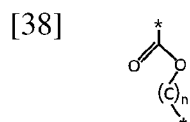
[33] 일 구현예에서, 본 발명의 복합 고분자 전해질은 25°C 이온전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[34] 본 발명의 다른 측면은, 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체, 무기입자 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계(S1 단계); 상기 혼합 용액을 고온가열하여 단이온 전도성 고분자를 중합하고 상기 단이온 전도성 고분자를 포함하는 필름을 형성하는 단계(S2 단계); 및 상기 필름에 환형 카보네이트를 함침시키는 단계(S3 단계);를 포함하고, 상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트의 몰 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질의 제조방법에 관한 것이다:

[35] [화학식 1]



[37] [화학식 2]

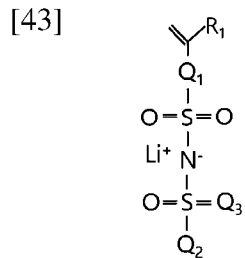


[39] 상기 식에서, Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고, R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고, Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며, Q_3 는 $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이다.

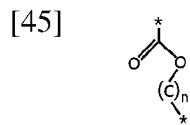
[40] 일 구현예에서, 상기 S2 단계는, 진공 조건 하 40 내지 100 °C의 온도로 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[41] 본 발명의 또 다른 측면은, 양극, 고체 전해질막 및 음극을 포함하고, 상기 고체 전해질막이 복합 고분자 전해질을 포함하며, 상기 복합 고분자 전해질은 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자; 환형 카보네이트; 및 무기입자;를 포함하고, 상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트 간 물 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는, 전고체 전지에 관한 것이다:

[42] [화학식 1]



[44] [화학식 2]



[46] 상기 식에서, Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고, R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고, Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며, Q_3 는 $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이다.

[47] 일 구현예에서, 본 발명의 전고체 전지는 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[48] 본 발명에 따르면, 기계적 강도뿐만 아니라 이온전도도 또한 우수한 복합 고분자 전해질 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[49] 본 발명에 따르면 또한, 상기와 같은 복합 고분자 전해질이 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 전고체 전지에 적용되어 리튬 덴드라이트 발생을 억제하고 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [50] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [51] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [52] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [53] 본 명세서에서 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. 따라서, 예를 들어 화합물 A를 포함하는 조성물은 A 외 다른 화합물을 포함할 수 있다. 그러나 용어 “포함”은 또한, 이의 특정한 실시양태로서, 보다 제한적인 의미의 “~로 본질적/필수적으로 이루어진” 및 “~로 이루어진”을 역시 포괄하여, 예를 들어, “화합물 A를 포함하는 조성물”은 또한, 화합물 A로 (본질적/필수적으로) 이루어질 수 있다.
- [54] 이와 연계하여, 본 명세서에 기재된 바와 같은, “구비하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [55] 본 명세서에서 임의의 층이 다른 임의의 층 “상” 또는 “사이”에 위치하고 있다고 할 때, 이는 임의의 층이 다른 임의의 층에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 사이에 또 다른 층 또는 물질 등이 존재하는 경우도 포함한다.
- [56] 본 명세서에서 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한 값 및 바람직한 하한 값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는지에 상관없이 임의의 한 쌍의 임의의 위쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 아래쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값으로 형성될 수 있는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 예를 들어, 초과, 미만 등의 한정 용어가 없다면, 그 범위는 그 종점 값 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다.
- [57] 본 명세서에서 언급하는 물성 중에서 측정 온도가 해당 물성에 영향을 미치는 경우에는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 그 물성은 상온에서 측정된 것이다. 용어 상온은 가온 또는 감온되지 않은 자연 그대로의 온도이고, 예를 들면, 약 10°C 내지 30°C의 범위 내의 어느 한 온도, 약 23°C 또는 약 25°C 정도의 온도를 의미할

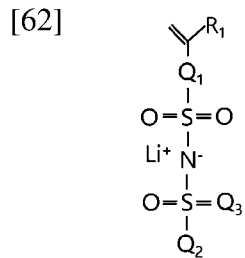
수 있다. 또한, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 본 명세서에서 온도의 단위는 °C이다.

[58] 또한, 본 명세서에서 언급하는 물성 중에서 측정 압력이 해당 물성에 영향을 미치는 경우에는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 그 물성은 상압, 즉 대기압(약 1기압 정도)에서 측정한 것이다.

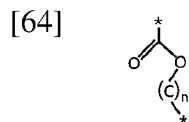
[59] 본 발명의 제 1 측면은, 복합 고분자 전해질에 관한 것이다.

[60] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자; 환형 카보네이트; 및/또는 무기입자; 를 포함할 수 있다:

[61] [화학식 1]



[63] [화학식 2]



[65] 상기 식에서, Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기일 수 있고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수일 수 있으며, R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기일 수 있고, Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기일 수 있으며, Q_3 는 $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 일 수 있고, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기일 수 있다.

[66] 본 명세서에서 용어 “아릴렌 기(arylene group)”는 주로 벤젠 또는 관련된 방향족 구조체로부터 유래된 작용기이다. 이러한 아릴렌 기의 예로는 페닐렌 기, 비페닐렌 기, 터페닐렌 기, 쿼터페닐렌 기, 나프탈레닐렌 기, 안트라세닐렌 기, 페난트레닐렌 기, 파이레닐렌 기 또는 벤조피레닐렌 기 등이 있을 수 있으나 이는 비제한적인 예시이고, 이들로 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[67] 본 명세서에서, 용어 “알킬 기(alkyl group)”은 그 자체로, 또는 또 다른 치환기의 일부로서, 달리 언급하지 않는 한, 나타낸 탄소 원자의 수(즉, C_{1-10} 은 1 내지 10 개의 탄소를 의미한다)를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 1 가 탄화수소를 의미한다.

[68] 상기 알킬 기의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로

펜틸기, 3-메틸사이클로펜틸기, 2,3-디메틸사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 3-메틸사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 2,3-디메틸사이클로헥실기, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실기, 4-*tert*-부틸사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 옥틸기, *n*-옥틸기, *tert*-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필헵틸기, *n*-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이는 비제한적인 예시이고, 이들로 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[69] 본 명세서에서, 용어 “할로젠”은 예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[70] 상기 Q_1 은 예를 들어 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 상기 화학식 2로 표시되는 작용기일 수 있다. 상기 Q_1 은 다른 예시에서, C_{6-10} 아릴렌 기, C_{6-8} 아릴렌 기 또는 상기 화학식 2로 표시되는 작용기인 경우 n 이 1 이상, 2 이상이거나 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하 또는 4 이하일 수 있다. 중합 안정성 및 기계적 강도 향상 측면에서, 상기 Q_1 은 바람직하게는 페닐렌 기이거나, $n=3$ 인 화학식 2로 표시되는 작용기일 수 있다.

[71] 상기 R_1 은 예를 들어, 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기일 수 있다. 중합 반응성 향상 측면에서, 상기 R_1 은 바람직하게는 수소 또는 메틸 기일 수 있다.

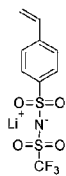
[72] 상기 Q_2 는 예를 들어, 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기일 수 있다. 이온전도도 향상 측면에서, 상기 Q_2 는 바람직하게는 플루오린 또는 $-CF_3$ 일 수 있다.

[73] 상기 Q_3 는 예를 들어, $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 일 수 있다. 이온전도도 향상 측면에서, 상기 Q_3 는 바람직하게는 $=O$ 이거나, $=N-S(O)_2-CF_3$ 일 수 있다.

[74] 상기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체는 예를 들어, 하기 화학식 A 내지 E로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다:

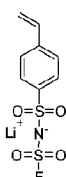
[75] [화학식 A]

[76]



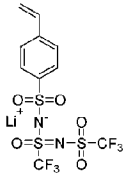
[77] [화학식 B]

[78]



[79] [화학식 C]

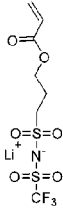
[80]



[81]

[화학식 D]

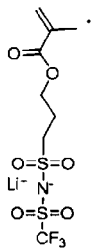
[82]



[83]

[화학식 E]

[84]



[85]

본 발명의 복합 고분자 전해질은, 상기와 같은 단이온 전도성 단량체를 이용하여 단이온 전도성 고분자를 합성함으로써, 음이온의 이동을 제한함으로써 인해 높은 운반율(transference numbers, t_{Li+}) 값을 가지고 이온 농도 그라디언트(gradient)를 줄여서 리튬 텐드라이트를 억제할 수 있다.

[86]

상기 가교결합제는 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(Polyethylene Glycol Diacrylate; PEGDA), 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트(Polyethylene Glycol Dimethacrylate; PEGDMA), 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에터 아크릴레이트(Polyethylene Glycol Monoethyl Ether Acrylate; PEGMEA), 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(Polyethylene Glycol Monomethacrylate; PEGMEMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol Triacrylate; PETA), 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트(1,6-Hexanediol Diacrylate; HDDA), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane Triacrylate; TMPTA), 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트(Trimethylolpropane Trimethacrylate; TMPTMA) 및 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate; ETPTA) 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 단이온 전도성 단량체와의 용이한 중합 반응, 이온 전도도 향상 및 다양한 물성 제어의 관점에서 바람직하게는, 상기 가교결합제가 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(Polyethylene Glycol Diacrylate; PEGDA) 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[87]

상기 가교결합제는 예를 들어, 수평균분자량(M_n)이 100 내지 10000 g/mol 인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 가교결합제는 다른 예시에서, 수평균분자량(M_n)이

200 g/mol 이상, 300 g/mol 이상, 400 g/mol 이상 또는 500 g/mol 이상이거나, 9000 g/mol 이하, 8000 g/mol 이하, 7000 g/mol 이하, 6000 g/mol 이하, 5000 g/mol 이하, 4000 g/mol 이하, 3000 g/mol 이하, 2000 g/mol 이하 또는 1000 g/mol 이하일 수 있다. 본 발명은 상기와 같은 수평균분자량(Mn)을 가지는 가교결합제를 도입함에 따라 이온전도도 및 기계적 강도가 우수한 복합 고분자 전해질을 제공할 수 있다.

- [88] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 상기와 같은 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 혼합 용액에는 후술하는 제 2 측면에 기술된 용매가 더 포함될 수 있으나, 중합과정에서 상기 용매는 증발되어 단이온 전도성 고분자에는 포함되지 않거나, 포함되더라도 1 중량% 이하, 0.1 중량% 이하, 0.01 중량% 이하 또는 0.001 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [89] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 카보네이트를 포함할 수 있고, 상기 카보네이트는 환형 카보네이트인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 카보네이트는 환형 또는 사슬형일 수 있으나, 본 발명의 복합 고분자 전해질에 사슬형 카보네이트를 적용하는 경우 대비 환형 카보네이트를 적용하는 경우, 리튬 이온과 결합을 더 잘 이룰 수 있고, 그 결과 보다 우수한 이온전도도를 나타낼 수 있다.
- [90] 상기 환형 카보네이트는 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate; PC), 부틸렌 카보네이트(Butylene Carbonate; BC), 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate; VC) 및 γ -부티로락톤(γ -Butyrolactone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [91] 본 발명의 복합 고분자 전해질은, 예를 들어, 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트 간 물 비율이 5 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 본 명세서에서 상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 환형 카보네이트 간 물 비율은 투입량을 기준으로 한 물 비율이거나, 최종 제조된 복합 고분자 전해질에 대해 측정된 값일 수 있다. 종래기술에서는 카보네이트를 도입하더라도 고분자 전해질의 제조 과정에서 카보네이트가 증발함에 따라 최종 제조된 복합 고분자 전해질에 있어서, 상기와 같은 물 비율을 제어하기 어려웠으며, 이를 제어하고자 하는 동기도 없었다. 본 발명자는 후술하는 복합 고분자 전해질의 제조방법과 같이, 단이온 전도성 고분자를 중합하여 형성한 필름에 환형 카보네이트를 함침시켜 전지를 조립함에 따라, 카보네이트의 증발 없이 복합 고분자 전해질을 제조할 수 있으며, 그 결과 최종 제조된 복합 고분자 전해질에 있어서도, 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 환형 카보네이트 간의 물 비율을 5 이상으로 제어할 수 있었다. 그 결과 기계적 강도가 우수하면서도 이온전도도가 우수하여 그 자체로서 고체 전해질로서 사용하기에 적합하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 전고체 전지에 적용되어 리튬 덴드라이트 발생을 억제하고 수명 특성 및 성능 등을 향상시키는 데

기여할 수 있는 복합 고분자 전해질을 제공할 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질은, 다른 예시에서, 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트 간 몰 비율이 5.2 이상, 5.4 이상, 5.6 이상, 5.8 이상, 6.0 이상, 6.2 이상, 6.4 이상, 6.6 이상, 6.8 이상, 7.0 이상, 7.2 이상, 7.4 이상 또는 7.6 이상이거나, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하, 25 이하, 20 이하, 15 이하 또는 10 이하가 되도록 제어될 수 있다.

- [92] 본 발명의 복합 고분자 전해질은, 예를 들어 무기입자를 포함할 수 있다. 상기 무기 입자는 예를 들어, LLZTO($\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$), LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), LLTaO($\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$), LLT($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$), LiPON(Li_3PO_4), Li_4SiO_4 , Li_3BO_3 , LAGP($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$), LATP($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$), LLZ-Nb($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$) 및 Li_4SiO_4 - Li_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 활성(active) 무기입자이거나, 또는 ZnO, SiO_2 , Al_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비활성(inactive) 무기입자인 것을 특징으로 할 수 있다. 제조 비용 관점에서, 비활성 무기입자를 사용하는 것이 활성 무기입자를 사용하는 것 대비 유리할 수 있다.
- [93] 상기 활성 무기입자는 예를 들어, 입자크기가 $1.5\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 본 명세서에서 입자크기는 입도분석기(Particle Size Analyzer using Laser Diffraction, Mastersizer 3000, Malvern Pnalytical사)에 의해 측정된 것일 수 있고, 최대, 평균 및/또는 최소입자크기를 의미할 수 있다. 상기 활성 무기입자는 다른 예시에서, 입자크기가 $1.4\mu\text{m}$ 이하, $1.3\mu\text{m}$ 이하, $1.2\mu\text{m}$ 이하, $1.1\mu\text{m}$ 이하 또는 $1.0\mu\text{m}$ 이하이거나, $0.1\mu\text{m}$ 이상, $0.5\mu\text{m}$ 이상 또는 $0.8\mu\text{m}$ 이상일 수 있다. 활성 무기입자의 입자크기를 상기와 같이 제어함에 따라, 입자뭉침에 의한 침강을 억제할 수 있고 우수한 분산성을 가질 수 있다.
- [94] 상기 비활성 무기입자는 예를 들어, 입자크기가 500 nm 이하일 수 있다. 상기 비활성 무기입자는 다른 예시에서, 입자크기가 450 nm 이하, 400 nm 이하, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하, 200 nm 이하, 150 nm 이하 또는 100 nm 이하이거나, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 40 nm 이상, 50 nm 이상, 60 nm 이상, 70 nm 이상, 80 nm 이상, 90 nm 이상, 100 nm 이상 또는 150 nm 이상이거나, 1000 nm 이하, 800 nm 이하, 600 nm 이하 또는 400 nm 이하인 것을 특징으로 할 수 있다. 비활성 무기입자의 입자크기를 상기와 같이 제어함에 따라, 입자뭉침에 의한 침강을 억제할 수 있고 우수한 분산성을 가질 수 있다.
- [95] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 각 재료의 중량비를 상기와 같이 제어함에 따라 보다 우수한 이온 전도도 및 기계적 강도를 가질 수 있다.
- [96] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 상기 단이온 전도성 고분자를 40 중량% 이하 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질은 다른 예시에서, 상기 단이온 전도성 고분자를 35 중량% 이하, 30 중량% 이하 또는 25 중량% 이하 포함하거나, 1 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상

포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질은, 단이온 전도성 고분자를 상기와 같은 중량범위로 포함함에 따라, 이온 전도도 및 기계적 강도가 더욱 향상될 수 있다.

- [97] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 상기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 60 내지 90 중량부 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질은 다른 예시에서, 상기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 65 중량부 이상, 70 중량부 이상 또는 75 중량부 이상 포함하거나, 85 중량부 이하 또는 80 중량부 이하 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [98] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 상기 무기입자를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질은 다른 예시에서, 상기 무기입자를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 110 중량부 이상, 120 중량부 이상, 130 중량부 이상, 140 중량부 이상 또는 150 중량부 이상 포함하거나, 900 중량부 이하, 800 중량부 이하, 700 중량부 이하, 600 중량부 이하, 500 중량부 이하 또는 400 중량부 이하 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [99] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 예를 들어, 상기 환형 카보네이트를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질은 다른 예시에서, 상기 환형 카보네이트를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 110 중량부 이상, 120 중량부 이상, 130 중량부 이상, 140 중량부 이상, 150 중량부 이상 또는 160 중량부 이상 포함하거나, 900 중량부 이하, 800 중량부 이하, 700 중량부 이하, 600 중량부 이하, 500 중량부 이하 또는 400 중량부 이하 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [100] 본 발명의 복합 고분자 전해질은, 예를 들어, 기타 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 기타 첨가제로는 리튬염(LiTFSI, LiClO₄, LiPF₆ 등) 등이 예시될 수 있으나 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 이에 제한되지 않고 고분자 전해질에 통상적으로 사용되는 첨가제들이 사용될 수 있다.
- [101] 본 발명의 복합 고분자 전해질은 상기와 같은 구성들의 조합을 통해, 예를 들어, 25°C 이온전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다. 상기 25°C 이온전도도는 후술하는 평가예에 따른 방식으로 측정한 것일 수 있다. 본 발명의 복합 고분자 전해질의 25°C 이온전도도는 다른 예시에서, 1.2×10^{-4} S/cm 이상, 1.4×10^{-4} S/cm 이상, 1.6×10^{-4} S/cm 이상, 1.8×10^{-4} S/cm 이상, 2.0×10^{-4} S/cm 이상, 2.2×10^{-4} S/cm 이상, 2.4×10^{-4} S/cm 이상, 2.6×10^{-4} S/cm 이상, 2.8×10^{-4} S/cm 이상, 3.0×10^{-4} S/cm 이상, 3.5×10^{-4} S/cm 이상, 4.0×10^{-4} S/cm 이상, 4.5×10^{-4} S/cm 이상, 5.0×10^{-4} S/cm 이상, 5.5×10^{-4} S/cm 이상, 6.0×10^{-4} S/cm 이상, 6.5×10^{-4} S/cm 이상, 7.0×10^{-4} S/cm 이상, 7.5×10^{-4} S/cm 이상 또는 8.0×10^{-4} S/cm 이상이거나, 20.0×10^{-4} S/cm 이하, 15.0×10^{-4} S/cm 이하, 10.0×10^{-4} S/cm 이하, 9.0×10^{-4} S/cm 이하, 8.0×10^{-4} S/cm 이하, 7.0

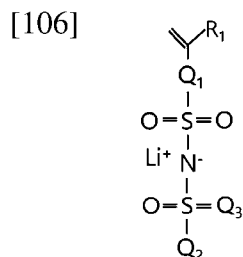
$\times 10^{-4}$ S/cm 이하, 6.0×10^{-4} S/cm 이하, 5.0×10^{-4} S/cm 이하, 4.0×10^{-4} S/cm 이하 또는 3.0×10^{-4} S/cm 이하일 수 있다.

[102] 본 발명의 제 2 측면은, 복합 고분자 전해질의 제조방법에 관한 것이다.

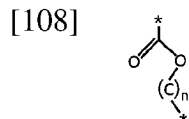
[103] 본 발명의 제 1 측면에 관한 사항은 특별히 달리 표현하지 않는 한, 제 2 측면에 관한 사항에 동일하게 적용될 수 있다.

[104] 본 발명의 복합 고분자 전해질의 제조방법은 예를 들어, 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체, 무기입자 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계(S1 단계); 상기 혼합 용액을 고온가열하여 단이온 전도성 고분자를 중합하고 상기 단이온 전도성 고분자를 포함하는 필름을 형성하는 단계(S2 단계); 및 상기 필름에 환형 카보네이트를 함침시키는 단계(S3 단계)를 포함할 수 있고, 상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트의 몰 비율이 5 이상인 것을 특징으로 할 수 있다:

[105] [화학식 1]



[107] [화학식 2]



[109] 상기 식에서, Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고, R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고, Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며, Q_3 는 $=\text{O}$ 또는 $=\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기일 수 있다.

[110] 상기 S1 단계의 용매는 예를 들어, 알코올류, 아세트나이트릴, 에테르류 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 알코올류로는 메탄올, 에탄올, 부탄올 등이 예시될 수 있고, 상기 에테르류로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸 터트-부틸 에테르 등이 예시될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[111] 상기 S1 단계의 혼합 용액은, 예를 들어 상기 단이온 전도성 단량체를 용매에 용해하는 단계(S1-1 단계); 상기 용매에 무기입자를 더 첨가하고 교반하는 단계(S1-2 단계); 상기 용매에 가교결합제를 더 첨가하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S1-3 단계)를 통해 제조될 수 있다.

[112] 상기 S1-2 단계의 교반은, 예를 들어 상온에서 15 내지 21 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 S1-2 단계의 교반은 다른 예시에서, 상온에서 16

시간 이상 또는 17 시간 이상 동안 수행되거나 20 시간 이하 또는 19 시간 이하 동안 수행될 수 있다.

- [113] 상기 S1-3 단계의 교반은, 예를 들어 상온에서 1 내지 30 분 동안 수행될 수 있다. 상기 S1-3 단계의 교반은 다른 예시에서, 상온에서 3 분 이상, 5 분 이상, 7 분 이상 또는 9 분 이상 동안 수행되거나, 25 분 이하, 20 분 이하 또는 15 분 이하 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [114] 상기 S2 단계는 예를 들어, 진공 조건 하 40 내지 100 °C의 온도로 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 S2 단계의 온도는 다른 예시에서, 45 °C 이상, 50 °C 이상 또는 55 °C 이상이거나 95°C 이하, 90°C 이하, 85°C 이하, 80°C 이하, 75 °C 이하, 70 °C 이하 또는 65 °C 이하일 수 있다. 상기 S2 단계의 수행 시간은 다른 예시에서, 14시간 이상, 16 시간 이상 또는 17 시간 이상이거나, 22시간 이하, 20 시간 이하 또는 19 시간 이하일 수 있다.
- [115] 본 발명의 복합 고분자 전해질의 제조방법은 예를 들어, 상기 환형 카보네이트를 액상화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 그러나 이는 상기 환형 카보네이트가 상온에서 고상인 경우 수행될 수 있고, 액상인 경우는 액상화 단계 없이 바로 사용될 수 있다.
- [116] 본 발명의 제 3 측면은, 전고체 전지에 관한 것이다.
- [117] 본 발명의 제 1 및/또는 제 2 측면에 관한 사항은 특별히 달리 기술하지 않는 한 제 3 측면에 관한 사항에 동일하게 적용될 수 있다.
- [118] 본 발명의 전고체 전지는 예를 들어, 양극, 고체 전해질막 및 음극을 포함하고, 상기 고체 전해질막이 복합 고분자 전해질을 포함하며, 상기 복합 고분자 전해질은 상기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자; 환형 카보네이트; 및 무기입자; 를 포함하며, 상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트 간 몰 비율이 5 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [119] 본 명세서에서 상기 양극 및 음극 각각에 관한 사항은 이해의 편의를 돕기 위해 아래에 예시를 기술하지만 이에 제한되는 것은 아니고 공지의 전고체 전지에 적용하는 양극 및 음극에 관한 사항이 동일하게 적용될 수 있다.
- [120] 상기 양극은 예를 들어, 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더, 도전제 및/또는 고체 전해질 등을 포함할 수 있다.
- [121] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질층과의 결합력을 강화시킬 수도 있고, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [122] 상기 양극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 흡장(intercalate) 및 방출(deintercalate)한다. 양극 활물질은 예를 들어 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈산화물(Lithium nickel oxide), 리튬니켈코발트산화물(lithium nickel cobalt oxide), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬망간산화물 (lithium manganate), 리튬인산철산화물(lithium iron phosphate) 등의 리튬전이금속산화물, 황화 니켈, 황화 구리, 황화 리튬, 산화철, 또는 산화 바나듐(vanadium oxide) 등이나 이에 제한되는 것은 아니고 당해 기술 분야에서 양극 활물질로 사용하는 것이라면 모두 가능할 수 있다. 양극 활물질은 각각 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [123] 상기 리튬전이금속산화물은 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물일 수 있다. 이러한 화합물에서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합일 수 있다. 양극 활물질로 이러한 화합물 표면에 코팅층이 부가된 화합물을 사용할 수도 있고, 상술한 화합물과 코팅층이 부가된 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이러한 화합물의 표면에 부가되는 코팅층은 예를 들어 리튬 이온 전도성 산화물을 함유할 수 있다. 상기 리튬 이온 전도성 산화물은 예를 들어, LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_3PO_4 등을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 코팅층 형성 방법은 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등을 고려할 수 있

으나 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 범위 내에서 제한없이 선택될 수 있다.

- [124] 상기 양극활물질이 예를 들어 NCA 또는 NCM 등의 삼원계 리튬전이금속산화물로서 니켈(Ni)을 포함하는 경우, 전고체 전지의 용량 밀도를 상승시켜 충전 상태에서 양극활물질의 금속 용출을 감소시키는 것이 가능할 수 있다. 이에 따라 전고체 전지의 충전 상태에서의 사이클(cycle) 특성이 향상될 수 있다.
- [125] 상기 양극활물질의 형상은, 예를 들어, 진구, 타원 구형 등의 입자 형상일 수 있다. 양극활물질의 입경은 특별히 제한되지 않으며, 종래의 전고체 이차전지의 양극활물질에 적용 가능한 범위이면 된다. 양극의 양극활물질의 함량도 특별히 제한되지 않고, 종래의 전고체 이차전지의 양극에 적용 가능한 범위이면 된다.
- [126] 상기 바인더는 예를 들어, 수계 바인더, 유기계 바인더 또는 그 조합일 수 있다. 상기 바인더는 예를 들어, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴, 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 고무, 에폭시 수지, 나일론 또는 그 조합일 수 있다. 상기 수계 바인더로는 예를 들어, 스티렌 부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 그 조합을 사용할 수 있다. 상기 유기계 바인더로는 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 또는 그 조합을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니고 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 공지 바인더들이 제한 없이 사용될 수 있다.
- [127] 상기 도전재는 예를 들어, 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케젠 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 또는 금속 분말 등일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니고 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 전고체 전지에 도입될 수 있는 도전재를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [128] 상기 양극 활물질층에 포함되는 고체 전해질은 예를 들어, 유기계, 무기계 또는 복합계 전해질일 수 있다. 상기 유기계 전해질은 고분자 전해질로서, 전고체 전지에 적용될 수 있는 고분자 전해질이라면 제한 없이 예시될 수 있고, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질도 포함될 수 있다. 상기 무기계 전해질은 황화물계, 산화물계 또는 할라이드계 고체 전해질일 수 있으나 전고체 전지에 적용될 수 있는 무기계 전해질이라면 제한 없이 예시될 수 있다. 상기 복합계 전해질은 나노입자 필러와 고분자를 포함하는 의미일 수 있고, 전고체 전지에 적용될 수 있는 복합계 전해질이라면 제한 없이 예시될 수 있다.
- [129] 상기 양극 활물질층은 이외에도 예를 들어, 필러, 코팅제, 분산제, 이온 전도성 보조제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있고, 이들 첨가제는 전고체 전지의 전극에 일반적으로 사용되는 공지의 재료이면 제한 없이 사용할 수 있다.

- [130] 상기 고체 전해질막은 예를 들어, 전술한 특징을 가지는 복합 고분자 전해질을 포함할 수 있다. 본 발명의 전고체 전지는 고체 전해질막에 상기와 같은 복합 고분자 전해질을 포함하여, 우수한 수명 특성 및 성능 등을 가질 수 있다.
- [131] 상기 고체 전해질막은 예를 들어, 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더로는 전술한 양극 활물질층에 포함된 바인더가 예시될 수 있다.
- [132] 상기 고체 전해질막의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 통상 0.1 μ m 내지 500 μ m의 범위 내일 수 있다.
- [133] 상기 음극은 예를 들어, 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더, 도전제 및/또는 고체 전해질 등을 포함할 수 있다.
- [134] 상기 음극 활물질은 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 리튬-인듐 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; 인듐; 인듐계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물; 등에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [135] 상기 음극 활물질층에 포함되는 고체 전해질, 도전제 및/또는 바인더 등에 관한 사항은 전술한 양극 또는 고체 전해질막에 포함되는 종류 중 하나일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질, 도전제 및/또는 바인더 등으로 사용하는 것이라면 모두 가능할 수 있다. 음극 활물질층이 포함하는 고체 전해질, 도전제 및/또는 바인더는 양극 활물질층, 고체 전해질막 등이 포함하는 고체 전해질 및/또는 바인더 등과 동일하거나 상이할 수 있다.
- [136] 상기 음극 활물질층은 또한 예를 들어, 기타 첨가제 등을 더 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 전고체 전지의 전극에 일반적으로 사용되는 공지의 재료이면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [137] 본 발명의 전고체 전지는 특히 에너지 밀도를 향상시키는 관점에서, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로서 사용할 수 있다. 이와 같이 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 경우, 고체 전해질과의 불균일한 계면 형성 및 높은 반응성으로 인해 리튬 덴드라이트가 발생하고 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다. 본 발명은 특히 리튬을 음극으로 사용하는 이러한 전고체 전지에 있어서, 고체 전해질막이 상기와 같은 복합 고분자 전해질을 포함하거나 및/또는 음극 내지 양극에 포함되는 고체 전해질이 상기와 같은 복합 고분자 전해질을 포함하도록 함으로써, 이러한 문제를 해결할 수 있고, 이에 따라 에너지 밀도, 수명, 성능 등이 모두 향상될 수 있는 전고체 전지를 제공할 수 있다.
- [138] 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체를 더 포함할 수 있다. 상기 음극 집전체로는 전고체 전지의 집전체로서 사용 가능한 공지의 금속을 이용할 수 있다. 상기

음극 집전체는 예를 들어, 리튬과 합금 및 화합물을 형성하지 않는 재료를 사용할 수 있다. 상기 음극 집전체로는 예를 들어, 구리, 니켈, 알루미늄, 바나듐, 금, 백금, 마그네슘, 철, 티타늄, 코발트, 크롬, 아연, 게르마늄, 인듐, 및 스테인리스 스틸 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니고 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 당해 기술분야에서 전극 집전체로 사용하는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 상기 음극 집전체는 상술한 금속 중 1종으로 구성되거나, 2종 이상의 금속의 합금 또는 피복 재료로 구성될 수 있다. 상기 음극 집전체는 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [139] 이하에서는, 상술한 바와 같은 본 발명의 개시내용과 본 발명에서 의도된 작용과 효과를 구체적으로 설명하기 위하여 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 다만, 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 이 실시예만으로 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 실시예는 본 발명을 대표하여 당업자에게 더 구체적으로 설명하기 위해 제공되는 것임을 강조한다.
- [140] 실시예 1.
- [141] 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 13 : 4 : 52 : 31 이 되도록 하여, 하기 방식으로 복합 고분자 전해질을 제조하였다.
- [142] 우선 단이온 전도성 단량체로서 LiSTFSI((trifluoromethane)sulfonamide lithium styrene)를 아세토나이트릴 용매에 10중량% 농도로 녹인 뒤 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO를 첨가하여 마그네틱 바를 이용해 상온에서 18시간 추가 교반하였다. 이어서 가교결합제로서 Mn=575 g/mol 인 PEGDA를 상기 용액에 첨가하여 상온에서 10 분 추가 교반한 뒤, 상기 제조된 혼합 용액을 기재에 도포하였다. 이후, 60°C 진공오븐에서 18 시간 동안 가교반응을 통한 고분자 구조 형성 및 용매 건조 과정을 수행하여 필름을 얻었다. 이어서, 환형 카보네이트로서 35 내지 40°C 오븐에 잠깐 투입해 액상화시킨 EC(ethylene carbonate)를 상기 필름에 합침시켜, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 8.5 였다.
- [143] 실시예 2.
- [144] 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 11 : 3 : 45 : 41 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 13.2 였다.
- [145] 실시예 3.

- [146] 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제, 무기 입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 10 : 3 : 38 : 49 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 18.9 였다.
- [147] 실시예 4.
- [148] 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO 대신 평균 입경 50 nm 인 ZnO 를 사용하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 12 : 4 : 54 : 30 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 8.9 였다.
- [149] 실시예 5.
- [150] 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO 대신 평균 입경 200 nm 인 SiO_2 를 사용하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 18 : 6 : 37 : 39 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 7.7 였다.
- [151] 실시예 6.
- [152] 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기 입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 15 : 4.5 : 59.5 : 21 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 5.2 였다.
- [153] 실시예 7.
- [154] 환형 카보네이트로서 EC 대신 PC(Propylene carbonate)를 도입하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 13 : 4 : 52 : 31 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 7.4 였다.
- [155] 실시예 8.
- [156] 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO 대신 평균 입경 50 nm 인 ZnO 를 사용하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 14.2 : 4.3 : 61.2 : 20.3 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다.

이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 5.2 였다.

[157] 실시예 9.

[158] 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO 대신 평균 입경 200 nm 인 SiO_2 를 사용하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 21 : 6.5 : 43 : 29.5 가 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 5 였다.

[159] 비교예 1.

[160] 환형 카보네이트를 도입하지 않고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제 및 무기입자의 중량비가 19 : 6 : 75 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 0 이었다.

[161] 비교예 2.

[162] 환형 카보네이트 대신 사슬형 카보네이트로서 EMC(Ethyl methyl carbonate)를 도입하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 사슬형 카보네이트의 중량비가 13 : 4 : 54 : 29 가 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 사슬형 카보네이트의 몰 수의 비는 6.6 이었다.

[163] 비교예 3.

[164] 환형 카보네이트로서 EC 대신 PC(Propylene carbonate)를 도입하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 17 : 5 : 67 : 11 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 2 였다.

[165] 비교예 4.

[166] 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO 대신 평균 입경 200 nm 인 SiO_2 를 사용하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 27.5 : 8 : 55 : 9.5 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 1.2 였다.

[167] 비교예 5.

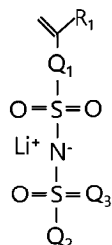
- [168] 무기입자로서 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 인 LLZTO 대신 평균 입경 200 nm 인 SiO_2 를 사용하고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교 결합제, 무기입자 및 환형 카보네이트의 중량비가 $24 : 7 : 48.5 : 20.5$ 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 3.1 였다.
- [169] **비교예 6.**
- [170] 무기입자를 도입하지 않고, 제조된 복합 고분자 전해질에 포함된 단이온 전도성 단량체, 가교결합제 및 환형 카보네이트의 중량비가 $51.3 : 15.4 : 33.3$ 이 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여, 복합 고분자 전해질을 얻었다. 이 때 제조된 복합 고분자 전해질의 단이온 전도성 단량체 내에 포함된 Li 이온의 몰 수 대비 상기 환형 카보네이트의 몰 수의 비는 2.4 였다.
- [171] **평가예. 이온전도도**
- [172] 복합 고분자 전해질의 이온전도도를 측정하기 위하여 2032 타입 코인 전지 하판에 상기 복합 고분자 전해질을 형성한 후, 직경 1.6 cm SUS 디스크(disc)를 비활성 전극(blocking electrode)으로 사용하여 SUS/복합 고분자 전해질/SUS 대칭 구조의 코인 셀을 제조하였다. 전기화학 임피던스 스펙트로미터(electrochemical impedance spectrometer, EIS, VM3, Bio Logic Science Instrument)를 사용하여 25°C 에서 amplitude 10 mV , 주파수 1 Hz 에서 0.1 MHz 스캔 범위 조건으로 저항을 측정 한 후 하기 수식 1을 이용하여, 복합 고분자 전해질의 이온전도도를 계산하였다.
- [173] [수식 1]
- [174]
$$\sigma_i = L/(RA)$$
- [175] 상기 수식 1에서 σ_i 는 복합 고분자 전해질의 이온전도도(S cm^{-1}) 이고, R 은 상기 전기화학 임피던스 스펙트로미터로 측정한 복합 고분자 전해질의 저항(Ω)이며, L은 복합 고분자 전해질의 두께(cm)이고, A는 복합 고분자 전해질의 측정 면적(cm^2)을 의미한다.
- [176] 그 결과 실시예 및 비교예의 복합 고분자 전해질의 이온전도도가 하기 표 1과 같이 확인되었다.
- [177] [표1]

구분	이온전도도(S cm ⁻¹)
실시예 1	4.8×10^{-4}
실시예 2	7.2×10^{-4}
실시예 3	8.3×10^{-4}
실시예 4	2.9×10^{-4}
실시예 5	2.4×10^{-4}
실시예 6	1.6×10^{-4}
실시예 7	4.3×10^{-4}
실시예 8	1.0×10^{-4}
실시예 9	1.5×10^{-4}
비교예 1	1.2×10^{-9}
비교예 2	1.2×10^{-8}
비교예 3	8.9×10^{-6}
비교예 4	8.1×10^{-7}
비교예 5	1.3×10^{-5}
비교예 6	1.5×10^{-6}

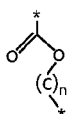
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합체를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자; 환형 카보네이트; 및 무기입자; 를 포함하고,
상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트 간 물 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고,

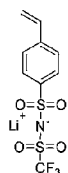
R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고,

Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며,

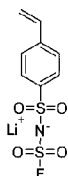
Q_3 는 $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이다.

- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체는 하기 화학식 A 내지 E 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질:

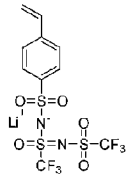
[화학식 A]



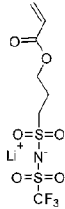
[화학식 B]



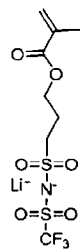
[화학식 C]



[화학식 D]



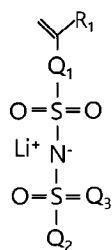
[화학식 E]



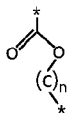
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 무기 입자가 상기 무기 입자가 리튬-란탄-지르코늄-탄탈 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Tantalum Oxide; LLZTO), 리튬-란탄-지르코늄 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Oxide; LLZO), 리튬-란탄-탄탈 산화물(Lithium Lanthanum Tantalum Oxide; LLTaO), 리튬-란탄-티타네이트(Lithium Lanthanum Titanate; LLT), 리튬-인-옥시나이트라이드(Lithium Phosphorous Oxynitride; LiPON), 리튬 오르토실리케이트(Lithium Orthosilicate; Li_4SiO_4), 리튬 보레이트(Lithium Borate; Li_3BO_3), 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(Lithium Aluminum Germanium Phosphate; LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(Lithium Aluminum Titanium Phosphate; LATP), 리튬-란탄-지르코늄-나이오븀 산화물(Lithium Lanthanum Zirconium Niobium Oxide; LLZ-Nb) 및 리튬 오르토실리케이트-리튬 인산염 복합체(Lithium Orthosilicate-Lithium Phosphate Composite; $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 활성 무기입자이거나, 또는 산화아연(Zinc oxide; ZnO), 이산화규소(Silicon Dioxide; SiO_2), 산화알루미늄(Aluminum Oxide; Al_2O_3) 및 이산화티타늄(Titanium Dioxide; TiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비활성 무기입자인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 상기 활성 무기입자의 입자크기가 $1.5\mu\text{m}$ 이하이고, 비활성 무기입자의 입자크기가 500 nm 이하인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.

- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 가교결합제는 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(Polyethylene Glycol Diacrylate; PEGDA), 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트(Polyethylene Glycol Dimethacrylate; PEGDMA), 폴리에틸렌글리콜 모노에틸에터 아크릴레이트(Polyethylene Glycol Monoethyl Ether Acrylate; PEGMEA), 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(Polyethylene Glycol Monomethacrylate; PEGMEMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol Triacrylate; PETA), 1,6-헥산다이올 다이아크릴레이트(1,6-Hexanediol Diacrylate; HDDA), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane Triacrylate; TMPTA), 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트(Trimethylolpropane Trimethacrylate; TMPTMA) 및 에톡실화 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate; ETPTA) 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 가교결합제의 수평균분자량(Mn)이 100 내지 10000 g/mol 인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 환형 카보네이트가 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate; PC), 부틸렌 카보네이트(Butylene Carbonate; BC), 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate; VC) 및 γ -부티로락톤(γ -Butyrolactone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 단이온 전도성 고분자를 40 중량% 이하 포함하는 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 무기입자를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 환형 카보네이트를 단이온 전도성 고분자 100 중량부에 대해 100 내지 1000 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 25°C 이온전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질.
- [청구항 12] 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체, 무기입자 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계(S1 단계);
상기 혼합 용액을 고온가열하여 단이온 전도성 고분자를 중합하고 상기 단이온 전도성 고분자를 포함하는 필름을 형성하는 단계(S2 단계); 및
상기 필름에 환형 카보네이트를 함침시키는 단계(S3 단계); 를 포함하고,
상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트의 몰 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고,

R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고,

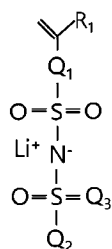
Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며,

Q_3 는 $=\text{O}$ 또는 $=\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이다.

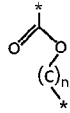
[청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 S2 단계는, 진공 조건 하 40 내지 100 °C의 온도로 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 복합 고분자 전해질의 제조방법.

[청구항 14] 양극, 고체 전해질막 및 음극을 포함하고,
상기 고체 전해질막이 복합 고분자 전해질을 포함하며,
상기 복합 고분자 전해질은 하기 화학식 1의 단이온 전도성 단량체 및 가교결합제를 포함하는 혼합 용액으로부터 중합된 단이온 전도성 고분자; 환형 카보네이트; 및 무기입자;를 포함하고,
상기 단이온 전도성 고분자에 포함된 리튬 이온에 대한 상기 환형 카보네이트 간 몰 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는, 전고체 전지:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

Q_1 은 C_{6-12} 아릴렌 기 또는 화학식 2로 표시되는 작용기이고, 이때 n 은 1 내지 10의 정수이고,

R_1 은 수소 또는 C_{1-3} 알킬 기이고,

Q_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이며,

Q_3 는 $=O$ 또는 $=N-S(O)_2-R_2$ 이며, 상기 R_2 는 할로젠 기 또는 할로젠 기로 치환된 C_{1-3} 알킬 기이다.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용하는 것을 특징으로 하는, 전고체 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2025/000100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0565(2010.01)i; C08F 212/14(2006.01)i; C08F 222/10(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/1395(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 단이온 전도성 단량체(single-ion conductive monomer), 가교결합제(cross-linking agent), 무기 입자(inorganic particle), 환형 카보네이트(cyclic carbonate), 함침 (impregnation), 복합 고분자 전해질(hybrid polymer electrolyte), 전고체 전지(all-solid state battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LECHARTIER, M. et al. Single-ion polymer/LLZO hybrid electrolytes with high lithium conductivity. Mater. Adv. 2022, vol. 3, pp. 1139-1151. See abstract; General procedure for the synthesis of the hybrid crosslinked polymer electrolytes; table 1; and figure 1.	1-15
A	KR 10-2023-0121540 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 August 2023 (2023-08-18) See claims 1-18; and example 4.	1-15
A	KR 10-2021-0092928 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 July 2021 (2021-07-27) See claims 1-3, 8, 10 and 11; paragraphs [0071], [0075] and [0101]; and figure 1(b).	1-15
A	KR 10-0496642 B1 (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 20 June 2005 (2005-06-20) See claims 1-14; and example 1.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 April 2025

Date of mailing of the international search report

08 April 2025

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2025/000100

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114665149 A (HENGFEN GUANGZHOU GAOKE POWER ENERGY CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) See claims 1-9; and example 1.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2025/000100

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2023-0121540	A	18 August 2023	WO	2023-153766	A1	17 August 2023
KR	10-2021-0092928	A	27 July 2021	KR	10-2419600	B1	12 July 2022
KR	10-0496642	B1	20 June 2005	CN	100306644	C	21 March 2007
				CN	100610170	A	27 April 2005
				JP	2004-327423	A	18 November 2004
				JP	4249607	B2	02 April 2009
				KR	10-2004-0092189	A	03 November 2004
				US	2004-0214089	A1	28 October 2004
				US	7211352	B2	01 May 2007
CN	114665149	A	24 June 2022	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0565(2010.01)i; C08F 212/14(2006.01)i; C08F 222/10(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0565(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/1395(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 단이온 전도성 단량체(single-ion conductive monomer), 가교결합제(cross-linking agent), 무기 입자(inorganic particle), 환형 카보네이트(cyclic carbonate), 함침(impregnation), 복합 고분자 전해질(hybrid polymer electrolyte), 전고체 전지(all-solid state battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	LECHARTIER, M. 등, "Single-ion polymer/LLZO hybrid electrolytes with high lithium conductivity", Mater. Adv., 2022, 제3권, 페이지 1139-1151 요약: General procedure for the synthesis of the hybrid crosslinked polymer electrolytes; 표 1; 도면 1	1-15
A	KR 10-2023-0121540 A (한국과학기술원) 2023.08.18 청구항 1-18; 실시예 4	1-15
A	KR 10-2021-0092928 A (한국과학기술원) 2021.07.27 청구항 1-3, 8, 10, 11; 단락 [0071], [0075], [0101]; 도면 1(b)	1-15
A	KR 10-0496642 B1 (한국전자통신연구원) 2005.06.20 청구항 1-14; 실시예 1	1-15
A	CN 114665149 A (HENG FEN GUANGZHOU GAOKE POWER ENERGY CO., LTD.) 2022.06.24 청구항 1-9; 실시예 1	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2025년04월08일(08.04.2025)	국제조사보고서 발송일 2025년04월08일(08.04.2025)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2025/000100

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0121540 A	2023/08/18	WO 2023-153766 A1	2023/08/17
KR 10-2021-0092928 A	2021/07/27	KR 10-2419600 B1	2022/07/12
KR 10-0496642 B1	2005/06/20	CN 100306644 C	2007/03/21
		CN 100610170 A	2005/04/27
		JP 2004-327423 A	2004/11/18
		JP 4249607 B2	2009/04/02
		KR 10-2004-0092189 A	2004/11/03
		US 2004-0214089 A1	2004/10/28
		US 7211352 B2	2007/05/01
CN 114665149 A	2022/06/24	없음	