



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0114941
(43) 공개일자 2024년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) C07F 7/08 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C07F 7/0816 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0007256
(22) 출원일자 2023년01월18일
심사청구일자 2023년01월18일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
박영태
대구광역시 달서구 달서대로 719, 108동 901호
김재현
대구광역시 수성구 상록로 15, 103-3401
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위병갑

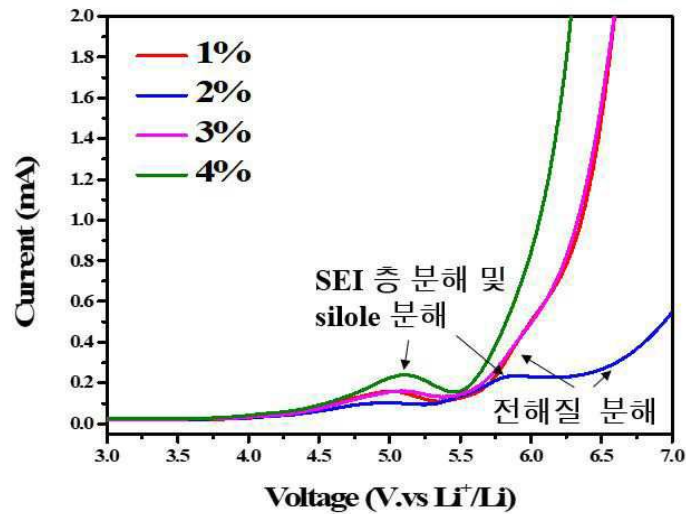
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가제

(57) 요약

본 발명은 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가제에 관한 것으로, 본 발명에 따른 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가용 조성물은 고체 전해질에 소량 첨가함에 따라 전기화학적 특성이 현저히 개선되는 효과와 사이클 수명이 현저히 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/058 (2022.05)

H01M 2300/0082 (2013.01)

(72) 발명자

시형록

대구광역시 달서구 달서대로 719, 104동 602호

박세연

대구광역시 달서구 호산동로35길 14-16, 203호

이지훈

대구광역시 달성군 구지면 평촌길 6

이유리

대구광역시 달서구 호산동로35남길 6, 206호

김민경

대구광역시 수성구 회망로 223,701호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

1345349980

과제번호

2020R1I1A3A04036901

부처명

교육부

과제관리(전문)기관명

한국연구재단

연구사업명

이공학학술연구기반구축

연구과제명

새로운 사일롤 유도체 합성 및 전기화학적 특성

기 여 율

1/1

과제수행기관명

계명대학교

연구기간

2022.03.01 ~ 2023.02.28

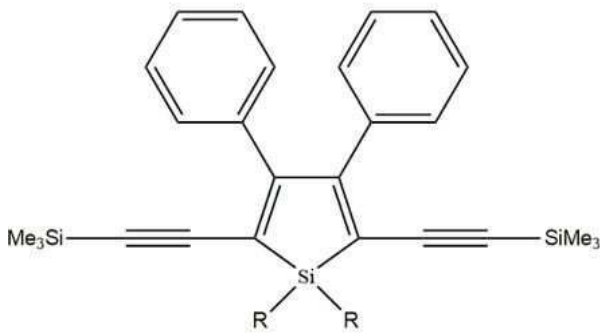
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R은 C₁₋₈ 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R은 C₁₋₆ 직쇄 또는 측쇄 알킬인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 R은 에틸, 이소프로필 또는 헥실인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 R은 에틸인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 유기 고체 전해질인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 고체 전해질은 트라이 폴리머인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

유기 고체 전해질은 PEO(Polyethylene oxide) 및 LiTFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 첨가용 조성물.

청구항 8

제1항의 고체 전해질 첨가용 조성물을 포함하는 고체 전해질.

청구항 9

제8항의 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

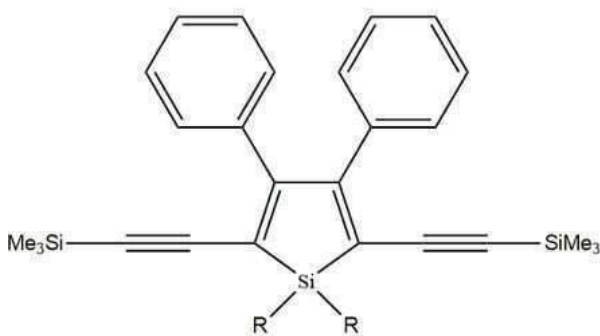
청구항 10

PEO(Polyethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PVdF(polyvinylidene fluoride), PMMA(poly methyl methacrylate), PEC(poly ethylene carbonate) 및 PPC(poly propylene carbonate) 중 1종;

LiTFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiClO₄ 및 LiPF₆ 중 1종; 및

하기 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체;를 포함하는 고체 전해질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R은 C₁₋₈ 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

청구항 11

제10항에 있어서,

PEO 100 중량부 기준 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체 0.5 내지 4.5 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

청구항 12

제11항에 있어서,

PEO 100 중량부 기준 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체 0.5 내지 2.5 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

청구항 13

제12항에 있어서,

PEO 100 중량부 기준 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체 1.5-2.5 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

청구항 14

제13항에 있어서,

PEO 100 중량부 기준 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체 1.8-2.2 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

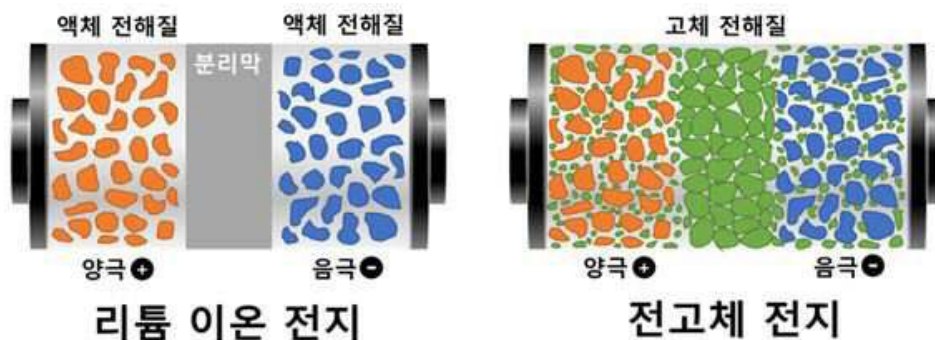
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전고체 전지 (all-solid-state battery)는 리튬 이온 전지의 가연성 요소인 액체 전해질과 분리막을 비가연성 고체 물질로 대체한 것으로, 전지의 모든 구성요소를 고체로 만든 전지를 말한다. 따라서, 외부 요인에 의한 화재 및 폭발 가능성에서 자유롭다는 장점이 있다. 또한, 분리막이 불필요해지고 전지 내부를 최대한으로 밀착시킬 수 있어 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.



[0005]

[0007] 전고체 전지는 고에너지 밀도 구현을 위해 넓은 온도 범위에서 리튬 이온 안정성이 높아야 하며, 높은 구동 전

압에서도 안정한 작동을 해야 한다. 그리고 음극과 양극이 맞닿은 부분은 우수한 접촉 계면이 형성되어야 하고, 전극에 대한 낮은 계면 저항을 가지고 있어야 한다. 이러한 조건을 만족하기 위해서 전고체 전지에 사용할 다양한 고체 전해질이 연구가 진행되고 있다.

[0009] 고체 전해질은 크게 산화물, 황화물 기반 고체 전해질인 무기 고체 전해질과 고분자와 겔 고분자 기반인 유기 고체 전해질로 분류된다.

[0011] 산화물계 고체 전해질은 NASICON 유형의 고체 전해질인 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, (LAGP)과 garnet형 고체 전해질인 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), 그리고 perovskite형 고체 전해질인 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO)가 있다. 산화물계의 장점은 공기 중 안정성이 우수하며 비교적 높은 리튬 이온 전도도 (10^{-3} - 10^{-4} Scm^{-1})을 가진다. 하지만, 고체 전해질 입계 저항이 크고, 전극/전해질간 접촉 계면 형성이 어려우며, 1,000 °C 이상의 높은 소결 온도를 필요로 하는 등의 단점이 있다.

[0013] 황화물계 고체 전해질은 황화물 glass 전해질인 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등과 O 원소를 S 원소로 대체하여 얻은 thio-LISICON형인 $\text{Li}_{3+x}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_4$ 가 있다. 황화물계의 장점은 높은 리튬이온전도도 (10^{-2} - 10^{-3} Scm^{-1})를 가지며 전극/전해질간 접촉 계면 형성이 용이하다. 단점으로는 수분 반응성이 높아 공기 중 안정성이 취약하며, 공간전하층 형성에 따른 전극 전해질 계면에서의 고저항층이 발생하는 문제가 있다.

[0015] 고분자 고체 전해질은 리튬염을 고분자 물질에 용해시킨 형태다. 리튬염은 LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 등이 있으며, 고분자는 PEO, PAN, PVdF, PMMA, PEC, PPC등 이 있다. 주로 PEO가 리튬염을 용해하는 특성이 우수하여 집중적으로 연구되고 있다. 고분자 고체 전해질의 장점은 전극 계면과의 밀착성이 우수하며 Roll-to-Roll 공정 적용이 용이하다. 단점은 무기 고체 전해질에 비해 낮은 리튬 이온 전도도 (10^{-6} - 10^{-4} Scm^{-1})를 가지며, 고온 환경에서만 사용이 가능하다.

[0017] 복합 고체 전해질은 고분자를 매트릭스로 무기 충전제 소재를 혼합하여 유기 고체 전해질에 무기 고체 전해질 특성을 포함 시킨 형태다. 그에 따라, 높은 이온전도도, 개선된 기계적 성질, 전극과의 우수한 친화성 등 유기/무기 고체 전해질의 우수한 면만 뽑아내어 지난 수십년간 집중적으로 연구되어 왔다. 무기 충전제 소재로는 비활성 첨가제로 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 와 같은 산화물이 주로 사용된다. 이것들은 주로 고분자 모체의 결정도를 감소시키는 가소제 역할을 한다. 활성 첨가제로는 LATP, garnet 형 LLZO, 그리고 LGPS 등의 다양한 무기 고체 전해질이 고분자와 복합화를 형성하여 사용된다. 이렇게 사용된 활성 첨가제는 리튬 이온 전도 특성을 큰 폭으로 증가시킬 수 있다.

[0019] 본 발명은 전이금속산화물과 탄소 소재를 활용한 종래의 연구들과는 차별적으로, 실물 유도체를 전고체 전지의 고체 전해질 비활성 첨가제로 응용하여 그 가능성을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0021] (특허문헌 0001) 등록특허공보 10-1874153호

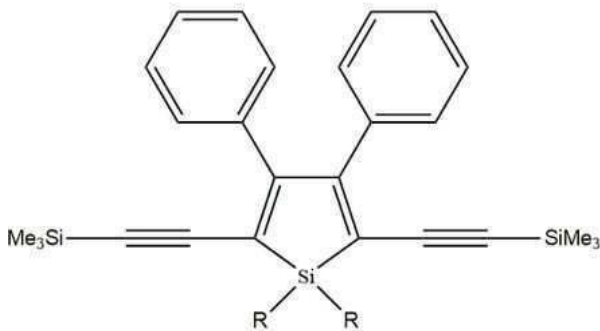
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 본 발명의 목적 1은 고체 전해질 첨가용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0023] 본 발명의 목적 2는 상기 첨가용 조성물을 포함하는 고체 전해질을 제공하는 것이다.
- [0024] 본 발명의 목적 3은 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0026] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0027] 본 발명은 하기 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가용 조성물을 제공한다.
- [0028] [화학식 1]



- [0029] (상기 화학식 1에서,
- [0030] R은 C₁₋₈ 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)
- [0033] 바람직하게,
- [0034] 상기 R은 C₁₋₆ 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있다.
- [0036] 더욱 바람직하게,
- [0037] 상기 R은 에틸, 이소프로필 또는 헥실일 수 있다.
- [0039] 특히 바람직하게,
- [0040] 상기 R은 에틸일 수 있다.
- [0042] 상기 고체 전해질은 유기 고체 전해질일 수 있고, 상기 유기 고체 전해질은 드라이 폴리머를 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 유기 고체 전해질은 PEO(Polyethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PVdF(polyvinylidene fluoride), PMMA(poly methyl metacrylate), PEC(poly ethylene carbonate) 및 PPC(poly propylene carbonate) 중 1종; 및 LiTFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiClO₄ 및 LiPF₆ 중 1종;을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서는 일례로 유기 고체 전해질로 PEO(Polyethylene oxide) 및 LiTFSI(lithium

bis(fluorosulfoyl)imide)를 사용하였다.

[0046] 또한, 본 발명은 상기 고체 전해질 첨가용 조성물을 포함하는 고체 전해질을 제공한다.

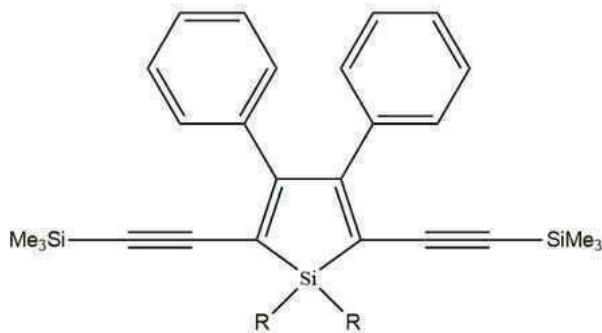
[0048] 나아가, 본 발명은 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0050] 또한, 본 발명은 PEO(Polyethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PVdF(polyvinylidene fluoride), PMMA(poly methyl metacrylate), PEC(poly ethylene carbonate) 및 PPC(poly propylene carbonate) 중 1종;

[0051] LiTFSI(lithium bis(fluorosulfoyl)imide), LiClO₄ 및 LiPF₆ 중 1종; 및

[0052] 하기 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체;를 포함하는 고체 전해질을 제공한다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] (상기 화학식 1에서,

[0056] R은 C₁₋₈ 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

[0058] 상기 PEO 100 중량부 기준 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체 0.5 내지 4.5 중량부 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 중량부 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1.5-2.5 중량부 포함할 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 1.8-2.2 중량부 포함할 수 있다. 만약, 상기 범위에 벗어나는 함량일 경우 전기화학적 특성 및 안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0060] 나아가, 본 발명은 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0062] 본 발명에 따른 화학식 1의 트리메틸실릴아세틸렌 유도체를 포함하는 고체 전해질 첨가용 조성물은 고체 전해질에 소량 첨가함에 따라 전기화학적 특성이 현저히 개선되는 효과와 사이클 수명이 현저히 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름을 촬영한 도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 FE-SEM으로 촬영한 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 X-선 회절(a) 및 FT-IR(b) 분석결과를 나타낸 도이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 온도별 이온전도도 측정값(a-d) 및 온도에 따른 이온전도도 경향(e)을 나타낸 도이다.

도 5는 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 LSV(linear sweep voltammetry) 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 리튬 스트리핑-플래팅 테스트 결과를 나타낸 도이다.

도 7a는 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 다양한 전류밀도에서 충방전 용량을 측정한 도이다.

도 7b는 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 0.1C 전류밀도에서 사이클 횟수에 따른 충방전 용량을 측정한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0067] TMSE 실물 유도체 합성에 사용된 시약

[0068] diisopropylamine, trimethylsilylacetylene, triphenylphosphine, palladium(II) chloride, copper(I) iodide, dichloromethane, anhydrous magnesium sulfate, hydrochloric acid 이며 Sigma-Aldrich와 ACROS companies에서 구매하여 사용했다. 전구체 물질로 사용된 1,1-dialkyl-2,5-dibromo-3,4-diphenyl-silole은 분자내 환원성 고리화반응을 통해 합성되었다.

[0070] 고체 전해질 합성 및 전극 코팅에 사용된 시약

[0071] polyethylene oxide (PEO, $M_w=10^6$), lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiTFSI)는 Alfa Aesar에서 구매하여 사용하였고, acetonitrile (ACN, 99.8%), polyvinylidene fluoride (PVdF, $M_w \sim 5.34 \times 10^3$)는 Sigma-Aldrich에서 구매하여 사용하였다. 활성탄소 (Super P), LiFePO_4 (LFP), Li foil은 MTI CORP에서 구매하였다.

[0073] 샘플의 구조적 특성 평가방법

[0074] 샘플의 구조적 특성은 Cu K α 방사선을 사용하는 X선 회절 (XRD, Empyrean-malvern, Panalytical)에 의해 조사되었다. 전계 방사 주사 전자 현미경 (FE-SEM, S-4800, Hitachi)을 사용하여 미세 구조를 확인하고 원소 매핑을 수행하였다. 푸리에 변환 적외선 분광 광도계 (FT-IR, Nicolet Continuum, Thermo Scientific)의 감쇠 전반사 모드 (ATR)를 사용하여 얻은 스펙트럼은 주파수 범위 400-4000 cm^{-1} 에서 조사하였다. 합성된 물질의 구조 확인을 위하여 핵자기공명 분석 (NMR, JEOL III 500, Jeol)을 사용하였고, CDCl_3 용매를 사용하여 ^1H , ^{13}C 에 대한 NMR 분석을 진행하였다. ^{29}Si 스펙트럼은 Bruker AVANCE III 500MHz 장비를 사용하여 분석을 진행하였다.

[0076] 전기화학적 특성 평가방법

[0077] 전기화학적 특성은 전위 가변기 (Potentiostat, WBCS3000 & Zive MP1, WonATech)를 사용하여 측정하였다.

[0078] Et TMSE silole composite polymer electrolyte (ETS-CPE) 반쪽 전지 측정은 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다.

[0079] ETS-CPE의 반쪽 전지는 전극과 전해질 사이의 보다 균일한 계면 접촉을 위하여 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간동안 활성화를

시켜주었다.

[0080] ETS-CPE의 이온전도도는 5 mV가 적용된 진폭으로 50 mHz-2 MHz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정한 저항을 바탕으로 결정되었다. 이온 전도도 σ (S/cm)는 수학적 식 1을 사용하여 계산하였다.

[0081] [수학적 식 1]

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}$$

[0082]

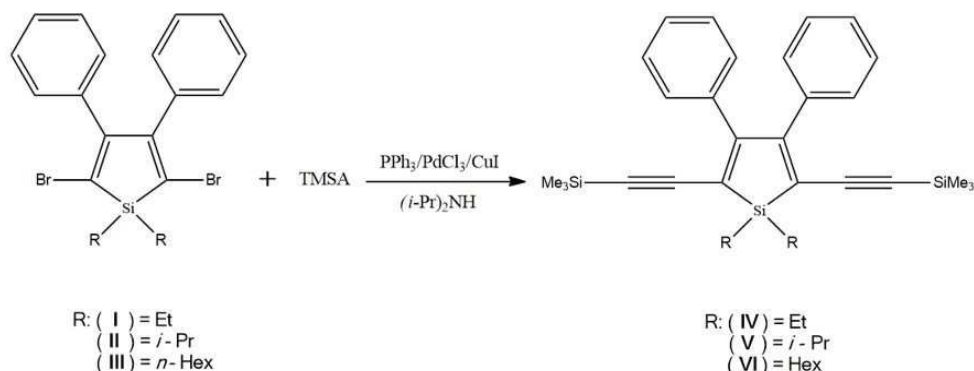
[0083] 수학적 식 1에서, L은 고체 전해질의 두께 (cm)이고, R은 EIS 측정을 통해 얻은 저항값(Ω)이고, S는 고체 전해질의 단면적(cm^2)이다

[0085] 전극은 스테인리스 스틸 (SS)사이 에 고체 전해질을 넣은 후, 압을 가해 밀착을 시켜준 상태에서 전용 측정 장비에 설치하여 측정을 진행하였다. 측정은 20-70 °C 사이에서 10 °C간격으로 측정하였다.

[0086] 전기화학적 안정성을 확인하기 위해서 linear sweep voltammetry (LSV)를 진행하였다. 코인 셀을 [SS|ETS-CPE|Li]형태로 조립하여 전압범위 3.0-7.0 V (vs. Li/Li⁺)사이에서 5 mVs⁻¹ 스캔 속도로 측정하였다.

[0087] 리튬과 고체 전해질의 계면 적합성을 알기 위해서 Li plating/stripping cycling 테스트를 진행했다. 테스트에 사용된 코인 셀은 [Li|ETS-CPE|Li]형태로 조립하여 사용하였고 50, 100, 200, 300 μAcm^{-2} 의 전류 밀도로 순차적으로 증가시켰다.

[0089] 하기 제조예 1 내지 3은 하기의 반응식을 통해 제조하였다.



[0090]

[0092] <제조예 1> 1,1-diethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)ethynyl-3,4-diphenyl-silole (IV)의 합성

[0093] 250mL 삼각 플라스크에 자석 컛개를 넣고 고무마개, condenser, 유리마개를 연결한다. 아르곤 가스를 주입하며 불꽃을 통해 플라스크 내부 수분을 제거해 준다. 냉각순환기를 작동시키고 diisopropylamine 50mL에 1,1-diethyl-2,5-dibromo-3,4-diphenyl-siloles 2g (4.462mmol), trimethylsilylacetylene 1.1g (11.15mmol) 그리고 triphenylphosphine 35.11mg (0.13mmol) 을 넣고 40°C에서 4시간 동안 교반시킨다. 이후 PdCl₂ 7.91mg (0.04mmol)와 CuI 42.49mg (0.22mmol)를 넣고 추가로 diisopropylamine을 20mL넣어 준 후, 70°C에서 12시간 반응시킨다. 반응이 끝난 후, dichloromethane 용매에 반응물을 녹인다. 그리고 5% HCl로 세척을 해주고 DI water로 중성을 맞춰준다. 이후 분별 깔대기를 통해 DI water로 work up을 해서 수용성 불순물을 제거해 준다. Work up 후 MgSO₄를 넣어 수분을 제거해준다. MgSO₄를 감압여과하여 제거하고, 진공증발농축기를 이용해 용매를 제거해 준다. 용매를 제거한 상태의 생성물을 저온에서 천천히 결정화시켜 1,1-diethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)ethynyl-3,4-diphenyl-silole (IV)를 합성하였다.

[0094] 수율 : 48.79%.

[0095] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.10 (s, 18H), 1.02-1.04 (q, J = 8.0 Hz, 4H), 1.14-1.17 (t, J = 7.7 Hz, 6H), 7.09-7.12 (m, 4H), 7.13-7.16 (m, 6H).

[0096] $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz CDCl_3): δ -0.039, 2.437, 6.862, 105.297, 105.412, 122.661, 127.019, 127.307, 129.255, 137.299, 162.908.

[0097] $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): δ -18.68, 15.28.

[0098] IR (neat) ν_{max} : 3053 (ar C-H st), 2955, 2918, 2856 (al C-H st), 2118 ($\text{C}\equiv\text{C}$ st), 1447 (ar C=C st), 1244 (Si-CH_3 st), 833 (Si-C st).

[0100] <제조예 2> 1,1-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilylethynyl)-3,4-diphenyl-silole (V)의 합성

[0101] 250mL 삼각 플라스크에 자석 컵개를 넣고 고무마개, condencer, 유리마개를 연결한다. 아르곤 가스를 주입하며 불꽃을 통해 플라스크 내부 수분을 제거해 준다. 냉각순환기를 작동시키고 diisopropylamine 50mL에 1,1-diisopropyl-2,5-dibromo-3,4-diphenyl-siloles 2g (4.20mmol), trimethylsilylacetylene (TMSA) 1.03g (10.5mmol) 그리고 triphenylphosphine 33.04mg (0.13mmol)을 넣고 40℃에서 4시간 동안 교반시킨다. 이후 PdCl_2 7.45mg (0.04mmol)와 CuI 49.98mg (0.21mmol)를 넣고 추가로 diisopropylamine을 20mL 넣어 준 후, 70℃에서 12시간 반응시킨다. 반응이 끝난 후, dichloromethane용매에 반응물을 녹인다. 그리고 5% HCl로 세척을 해 주고 DI water로 중성을 맞춰준다. 이후 분별 깔대기를 통해 DI water로 work up을 해서 수용성 불순물을 제거해 준다. Work up 후 MgSO_4 를 넣어 수분을 제거해준다. MgSO_4 를 감압여과하여 제거하고, 진공증발농축기를 이용해 용매를 제거해 준다. 용매를 제거한 상태의 생성물을 저온에서 천천히 결정화시켜 1,1-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilylethynyl)-3,4-diphenyl-silole (V)를 합성하였다.

[0102] 수율 : 50.34%.

[0103] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.18 (s, 18H), 1.24-1.25 (d, J = 7.4 Hz, 12H), 1.51 (m, 2H), 6.92 (q, J = 3.2 Hz, 4H), 7.14-7.25 (q, J = 2.2 Hz, 6H).

[0104] $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz CDCl_3): δ 0.01, 11.26, 17.74, 106.07, 122.01, 127.11, 129.35, 137.50, 163.35.

[0105] $^{29}\text{Si-NMR}$ 99 MHz, CDCl_3): δ -18.69, 17.12.

[0106] IR (neat) ν_{max} : 3053 (ar C-H st), 2948, 2865 (al C-H st), 2112 ($\text{C}\equiv\text{C}$ st), 1460 (ar C=C st), 1247 (Si-CH_3 st), 833 (Si-C st).

[0108] <제조예 3> 1,1-dihexyl-2,5-bis(trimethylsilylethynyl)-3,4-diphenyl-silole (VI)의 합성

[0109] 250mL 삼각 플라스크에 자석 컵개를 넣고 고무마개, condencer, 유리마개를 연결한다. 아르곤 가스를 주입하며 불꽃을 통해 플라스크 내부 수분을 제거해 준다. 냉각순환기를 작동시키고 diisopropylamine 50mL에 1,1-dihexyl-2,5-dibromo-3,4-diphenyl-siloles 2g (3.57mmol), trimethylsilylacetylene 0.88g (8.92mmol) 그리고 triphenylphosphine 28.08mg (0.11mmol)을 넣고 40℃에서 4시간 동안 교반시킨다. 이후 PdCl_2 6.33mg (0.035mmol)와 CuI 33.98mg (0.18mmol)를 넣고 추가로 diisopropylamine을 20mL 넣어 준 후, 70℃에서 12시간 반응시킨다. 반응이 끝난 후, dichloromethane용매에 반응물을 녹인다. 그리고 5% HCl로 세척을 해주고 DI water로 중성을 맞춰준다. 이후 분별 깔대기를 통해 DI water로 work up을 해서 수용성 불순물을 제거해 준다. Work up 후 MgSO_4 를 넣어 수분을 제거해준다. MgSO_4 를 감압여과하여 제거하고, 진공증발농축기를 이용해 용매를 제거해 준다. 용매를 제거한 상태의 생성물을 저온에서 천천히 결정화시켜 1,1-dihexyl-2,5-bis(trimethylsilylethynyl)-3,4-diphenyl-silole (VI)를 합성하였다.

- [0110] 수율 : 47.27%.
- [0111] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.09 (s, 18H), 0.87-1.00 (m, 10H), 1.29-1.54 (m, 16H), 7.08-7.13 (m, 4H), 7.25 (m, 6H).
- [0112] $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz CDCl_3): δ 0.06, 10.81, 14.26, 22.65, 23.27, 31.59, 32.97, 105.35, 105.66, 123.53, 127.11, 129.37, 137.50, 162.74.
- [0113] $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): δ -18.73, 12.99.
- [0114] IR (neat) ν_{max} : 3055 (ar C-H st), 2962, 2920, 2852 (al C-H st), 2113 ($\text{C}\equiv\text{C}$ st), 1448 (ar $\text{C}=\text{C}$ st), 1244 (Si-CH_3 st), 835 (Si-C st).

[0116] <실시예 1> ETS(제조예 1)를 포함하는 복합 고체 전해질(ETS-CPE)의 제조

- [0117] 제조예 1에서 제조한 1,1-diethyl-2,5-bis(trimethylsilylethynyl)-3,4-diphenyl-silole (IV, 'Et TMSE silole', 이하 'ETS')를 포함하는 복합 고체 전해질(ETS-CPE, Et TMSE Silole Composite Polymer Electrolyte)을 제조하였다.
- [0118] 본 실시예 1에서는 종래 드라이 폴리머 유기 고체 전해질 소재로 잘 알려진 PEO(Polyethylene oxide) 및 LiTFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide)에 제조예 1의 ETS를 첨가하여 복합 고체 전해질을 제조하였다.
- [0119] 구체적으로, ACN 용매에 PEO, LiTFSI 그리고 Et TMSE silole(제조예 1)을 표 1과 같은 함량으로 넣어준다. 이후, 400 rpm으로 12시간 교반해준다. 상기 용액을 고점도 믹서 전용 용기로 옮긴 후, 고점도 믹서를 사용하여 2,000 rpm으로 15분 혼합해준다. 혼합된 용액은 Ar가스가 충전된 글러브 박스안에서 등근 테프론 그릇에 옮겨 부어 하루정도 건조시켜준다. 건조된 필름은 진공오븐에서 60 °C에서 12시간 건조시켜 ETS-CPE를 필름 형태로 제조하였다.

표 1

Sample	PEO (g) (MW 1,000,000)	LiTFSI (g)	Et TMSE silole (mg)	ACN (mL)
1%	0.4	0.16	4	15
2%	0.4	0.16	8	15
3%	0.4	0.16	12	15
4%	0.4	0.16	16	15

[0121]

- [0122] * 상기 샘플의 '%'는 PEO 100 중량부 기준, Et TMSE silole 1 중량부 첨가할 경우 '샘플 1%'로 표기하였다.

[0124] <실시예 2> 전고체 전지 반쪽 전지 제조

- [0125] 양극으로는 LFP전극을 사용하였으며, 슬러리는 LFP 80 wt.%, super P 10 wt.%, PVdF 10 wt.%의 비율로 혼합하였다. 점도는 NMP 용매를 사용하여 조절하였으며, 고에너지 하이 볼밀 장비를 사용하여 혼합하였다. 만들어진 슬러리를 알루미늄 포일에 로딩하여 닥터 블레이드 장비를 사용하여 얇게 코팅하였다. 만들어진 전극은 진공오븐에서 110 °C에서 12시간 건조하였다. 반쪽 전지는 CR2031 타입의 코인셀을 사용하여 제작 하였다. 음극 & 기준전극으로 Li metal을 사용하였다.

- [0126] 충/방전 측정용 코인셀은 [LFP|ETS-CPE(실시예 1)|Li] 구조로 제작하였다.
- [0127] LSV 측정용 코인셀은 [SS|ETS-CPE(실시예 1)|Li] 구조로 제작하였다.
- [0128] Li plating/stripping 측정용 코인셀은 [Li|ETS-CPE(실시예 1)|Li] 구조로 제작하였다.
- [0129] 제작된 코인셀은 리튬과 고체 전해질간의 보다 우수한 계면접촉을 위하여 70 °C에서 2시간 활성화를 시켜주었으며, 전기화학적 측정은 60 °C에서 진행하였다.
- [0131] <실험예 1> ETS-CPE(실시예 1)의 구조적 특성
- [0132] (1) 광학 이미지 분석
- [0133] 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 사진을 도 1에 나타내었다. ETS는 자가조립(self-assembly)으로 나노섬유 형태의 결정을 형성한다.
- [0135] 도 1은 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름을 촬영한 도이다.
- [0137] 도 1에 나타난 바와 같이, ETS-CPE 필름 표면에 ETS에 의해 형성된 결정 구조를 확인할 수 있다. ETS 함량이 1%인 샘플(도 1a)은 표면이 결정 구조로 완전히 덮이지 않은 것을 확인할 수 있고, 3%와 4%인 샘플(도 1c-d)에서는 ETS 결정이 응집된 구조를 확인할 수 있다. ETS 함량이 2%인 샘플(도 1b)가 가장 균일한 결정 구조를 형성한 것을 확인할 수 있다.
- [0139] (2) FE-SEM 및 EDS 원소 맵핑 분석
- [0140] FE-SEM과 EDS 원소 맵핑을 통해서 보다 자세한 구조 및 원소 분포를 확인할 수 있다(도 2).
- [0142] 도 2는 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 FE-SEM으로 촬영한 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도이다.
- [0144] 도 2에 나타난 바와 같이, ETS 함량이 1% 일 때, 도 2a를 통해 CPE 표면이 ETS 결정으로 균일하게 형성되지 않은 것을 보다 자세히 확인할 수 있다. ETS 함량이 2% 일 때, 도 2b를 통해 균일하게 형성된 결정 구조를 확인할 수 있다. ETS 함량이 3% 이상일 때, 도 2c-d를 통해서 결정 구조가 커짐에 따라 CPE 표면을 덮는 면적이 줄어든 것을 확인할 수 있다.
- [0145] 형성된 ETS 결정에 대한 EDS 맵핑을 도 2e-j에서 확인할 수 있으며, 결정을 이루고 있는 원소의 대부분이 규소와 탄소인 것을 통해 ETS에 의해 형성된 결정임을 확인할 수 있다.
- [0147] (3) X-선 회절 및 FT-IR 분석
- [0148] 도 3은 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 X-선 회절(a) 및 FT-IR(b) 분석결과를 나타낸 도이다.
- [0150] ETS 함량에 따른 ETS-CPE의 결정상을 확인하기 위해 X선-회절 분석법(XRD)를 측정하였고, 도 3a에 나타내었다.
- [0151] 그리고, ETS 함량에 따른 FT-IR 스펙트럼을 도 3b에 나타내었다.
- [0153] 도 3a에 나타난 바와 같이, $2\theta = 19.15^\circ$ 와 23.26° 에서 PEO에 의한 결정상을 확인 할 수 있고, ETS가 함유되지 않은 SPE와의 비교를 통해 $2\theta = 15.08^\circ$ 와 17.08° 에서 ETS에 의한 결정상 피크가 나타나는 것을 확인할 수

수 있다. 또한, ETS 함량이 2%일 때, 가장 결정상 피크가 날카로운 것을 통해 균일한 결정구조가 형성된 것을 확인할 수 있는데 이는 이전의 광학 이미지 및 FE-SEM 이미지를 통해 확인한 결정의 균일성과도 일치한다. PEO에 대한 XRD(X-선 회절) 피크는 JCPDS card 00-052-2279에서 확인할 수 있다.

[0155] 도 3b에 나타난 바와 같이, LiTFSI 리튬염의 SO₂의 비대칭 신축진동은 1340 cm⁻¹에서 나타나며, CF₃의 비대칭 신축진동은 1185 cm⁻¹에서 나타나고, SNS의 비대칭 신축진동은 1059 cm⁻¹에서 나타난다. PEO의 CH₂의 가위질 굽힘진동은 1466 cm⁻¹에서, C-O-C의 대칭 신축진동은 1095 cm⁻¹ 그리고 CH₂의 축 반대방향 굽힘진동은 842 cm⁻¹에서 나타난다.

[0157] <실험예 2> 리튬 이온전도도 평가

[0158] 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 고체 전해질 필름의 리튬 이온전도도를 구하기 위해서 EIS 분석을 진행하였다.

[0159] ETS-CPE의 이온전도도는 5 mV가 적용된 진폭으로 50 mHz-2 MHz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정한 저항을 바탕으로 결정되었다. 측정온도는 20, 30, 40, 50, 60, 70℃에서 각각 측정하였다.

[0160] 이온 전도도 σ (S/cm)는 수학적 식 1을 사용하여 계산하였다.

[0161] [수학적 식 1]

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}$$

[0162]

[0163] 수학적 식 1에서, L은 고체 전해질의 두께 (cm)이고, R은 EIS 측정을 통해 얻은 저항값(Ω)이고, S는 고체 전해질의 단면적(cm²)이다.

[0165] 도 4는 실시예 1에서 제조한 ETS-CPE 필름의 온도별 이온전도도 측정값(a-d) 및 온도에 따른 이온전도도 경향(e)을 나타낸 도이다.

[0167] IS 분석을 통해 계산한 charge transfer resistance (R_{ct})값으로부터 이온전도도 (σ)를 계산하였고, 계산된 값을 표 2에 나타내었다.

표 2

	σ (S/cm)					
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1%	4.65×10^{-5}	6.20×10^{-5}	2.78×10^{-4}	4.26×10^{-4}	4.60×10^{-4}	5.87×10^{-4}
2%	3.69×10^{-5}	6.18×10^{-5}	4.15×10^{-4}	9.80×10^{-4}	1.09×10^{-3}	1.26×10^{-3}
3%	5.89×10^{-5}	9.08×10^{-5}	4.09×10^{-4}	6.68×10^{-4}	8.12×10^{-4}	8.68×10^{-4}
4%	6.01×10^{-5}	8.89×10^{-5}	3.48×10^{-4}	4.84×10^{-4}	6.91×10^{-4}	8.45×10^{-4}

[0169]

- [0171] 도 4 및 표 2에 나타난 바와 같이, 가장 우수한 이온전도도(σ) 값은 2% ETS-CPE에서 나타났으며, 30℃에서 $6.18 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 그리고 70℃에서 $1.26 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 의 값을 나타냈다. 참조로, PEO 고분자는 40℃ 이상에서 결정 구조가 비정질 구조로 전환되기 시작하여 이온전도도가 큰 폭으로 증가하는 것으로 알려져 있고, 일반적으로 PEO 고체 전해질의 이온전도도는 60℃에서 측정을 진행한다.
- [0173] <실험예 3> 전기화학적 안정성 평가
- [0174] ETS-CPE의 고전압 안정성을 평가하기 위하여 LSV(linear sweep voltammetry) 테스트를 수행하였고, 그 결과로도 5에 나타내었다.
- [0175] 구체적으로, 실시예 2와 같이 코인셀을 [SS|ETS-CPE|Li]형태로 조립하여 전압범위 3.0-7.0 V (vs. Li/Li⁺)사이에서 5 mVs⁻¹ 스캔 속도로 측정하였다. LSV는 일정한 스캔 속도(5mV/s)로 전압을 가했을 때 전압 구간(3-7V)에서 발생하는 전류를 측정하는 값이다.
- [0177] 도 5는 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 LSV(linear sweep voltammetry) 측정 결과를 나타낸 도이다.
- [0179] 도 5에 나타난 바와 같이, 4.5 V와 5.5 V 지점에서 전류의 값이 증가함을 알 수 있다. 4.5 V에서 전류 값이 증가하는 이유는 TFSI⁻ 음이온의 분해에 의한 것이고, 5.5 V에서는 PEO의 분해에 의한 것이다. 2% ETS-CPE의 경우, 5.8 V에서 PEO의 분해가 멈추는데 이는 CPE 표면에 균일하게 형성된 ETS 결정에 의해 전기화학적 안정성이 향상된 결과로 해석할 수 있다. 이후 6.5 V에서 PEO의 분해가 다시 시작되며 매우 우수한 고전압 안정성을 나타낸다.
- [0181] <실험예 4> 리튬 수지상(Dendrite) 성장 억제 평가
- [0182] 리튬 금속을 음극으로 사용할 때 문제점 중 하나인 리튬 수지상(dendrite) 성장에 의한 전극 간 접촉에 의한 쇼트가 발생하게 된다. 고체 전해질이 분해되면 전해질 내 저항이 증가하여 전압이 상승하는 경향을 나타내고, 또한 리튬 수지상에 의해 리튬이 접촉되면 리튬 이온 이동에 필요한 저항이 감소하여 전압이 감소하는 경향을 나타낸다.
- [0183] ETS 첨가에 의한 리튬 수지상 성장 억제 효과를 확인하기 위해서 리튬 스트리핑-플래팅 테스트를 진행하였다. 참조로, 리튬 스트리핑-플래팅 테스트는 다양한 전류 밀도에서 Et TMSA silole(제조예 1) 함량에 따른 [리튬|Et TMSA CPE(실시예 1)|리튬] 형태의 코인셀의 사이클 데이터를 나타낸다.
- [0184] 구체적으로, 테스트에 사용된 코인셀은 실시예 2에서 준비한 [Li|ETS-CPE|Li] 형태의 구조로 제작하였으며, 60℃에서 50, 100, 200 그리고 300 μAcm^{-2} 의 다양한 전류밀도로 측정하여 도 6에 나타내었다.
- [0186] 도 6은 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 리튬 스트리핑-플래팅 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [0188] 도 6에 나타난 바와 같이, 리튬 수지상에 의해 전극 간 접촉이 되면 전압이 빠르게 감소하여 0에 수렴하게 된다. 2% ETS-CPE의 경우 가장 안정적인 사이클 결과를 보여준다. 전류 밀도 증가에 따른 과전압 증가도 가장 작게 나타난다. 이는 균일하게 분포된 ETS 결정에 의해 리튬과 CPE 사이에서 안정적인 보호막을 형성하고 리튬

수지상 성장을 억제하는 효과를 나타내는 것으로 보인다. 3% 이상의 ETS-CPE는 오히려 불균일한 ETS 결정에 의해 리튬과 CPE 사이의 계면 저항이 증가하여 과전압이 크게증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0190] <실험예 5> 충방전 및 사이클 성능 평가

[0191] 충방전 및 사이클 성능을 평가하기 위해서, 실시예 2에서 제조한 [LFP|ETS-CPE(실시예 1)|Li] 코인셀을 사용하였다.

[0193] (1) 충방전 특성 평가

[0194] 다양한 전류밀도에 따른 배터리의 충방전 성능을 평가하기 위해서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C로 점진적으로 전류밀도를 증가시켰다가 다시 0.2C 낮은 전류밀도로 충방전 측정을 실시하였다. 이를 통해 전류밀도에 따른 용량감소를 뿐만 아니라 높은 전류밀도에서 낮은 전류밀도로 변화했을 때, 용량유지 및 배터리 성능의 안정성을 확인할 수 있다.

[0195] 충방전 특성을 평가하기 위해서, 실시예 2에서 제조한 [LFP|ETS-CPE(실시예 1)|Li] 코인셀을 사용하여 0.1-2.0 C의 다양한 전류밀도에서 측정을 실시하였고, 이를 도 7a 및 표 3에 나타냈다.

[0197] 도 7a는 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 다양한 전류밀도에서 충방전 용량을 측정한 도이다.

표 3

Sample	Specific capacity (mAhg ⁻¹)						
	Initial capacity (0.1 C)	0.1 C	0.2 C	0.5 C	1 C	2 C	0.2 C
1%	128.7	132.1	127.4	101.5	61.8	35.8	125.7
2%	115.5	140.8	146.1	132.4	70.8	37.2	144.7
3%	92.0	109.8	119.9	95.2	63.6	31.6	135.9
4%	80.9	96.5	100.6	80.7	56.6	28.6	115.5

[0200] 도 7a 및 표 3에 나타난 바와 같이, 2% ETS-CPE에서 가장 높은 용량을 나타냈으며, 0.1 C에서 140.8 mAhg⁻¹, 0.2 C에서 146.1 mAhg⁻¹, 0.5 C에서 132.4 mAhg⁻¹, 1 C에서 70.8 mAhg⁻¹, 2 C에서 37.2 mAhg⁻¹ 그리고 다시 0.2 C에서 144.7 mAhg⁻¹을 나타냈다.

[0202] (2) 사이클 성능 평가

[0203] 장기 수명 성능과 용량을 확인하기 위해서, 0.1C의 전류 밀도로 100 사이클의 충방전 측정을 진행하여 도 7b 및 표 4에 나타냈다.

[0205] 도 7b는 실시예 2에서 제조한 ETS-CPE를 포함하는 반쪽 전지의 0.1C 전류밀도에서 사이클 횟수에 따른 충방전 용량을 측정한 도이다.

표 4

Sample	Specific capacity (mAhg ⁻¹)						Retention (20-100th, %)
	1 st	20 th	40 th	60 th	80 th	100 th	
SPE	85.0	149.1	79.1	65.3	0	0	0
1%	117.2	151.0	149.0	146.4	144.3	144.2	95
2%	113.0	154.3	151.5	149.4	147.5	145.5	95
3%	106.6	152.8	144.4	140.1	137.4	135.3	87
4%	113.4	151.3	142.9	134.1	129.5	126.6	83

[0207]

[0209]

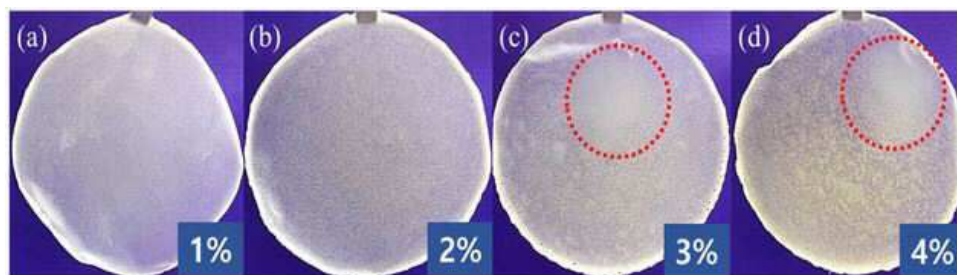
도 7b 및 표 4에 나타난 바와 같이, ETS가 들어가지 않은 SPE(Solid polymer electrolyte)는 35 사이클 이후 급격한 용량 감소가 나타나고 75 사이클 이후 0의 용량에 수렴하는 것을 볼 수 있다. ETS-CPE는 모두 100사이클 까지 코인 셀이 구동하는 것을 볼 수 있다. 그리고 2% ETS-CPE가 가장 높은 용량 154.3 mAhg⁻¹을 나타냈으며, 100사이클 후 95%의 우수한 용량 유지율을 나타냈다.

[0211]

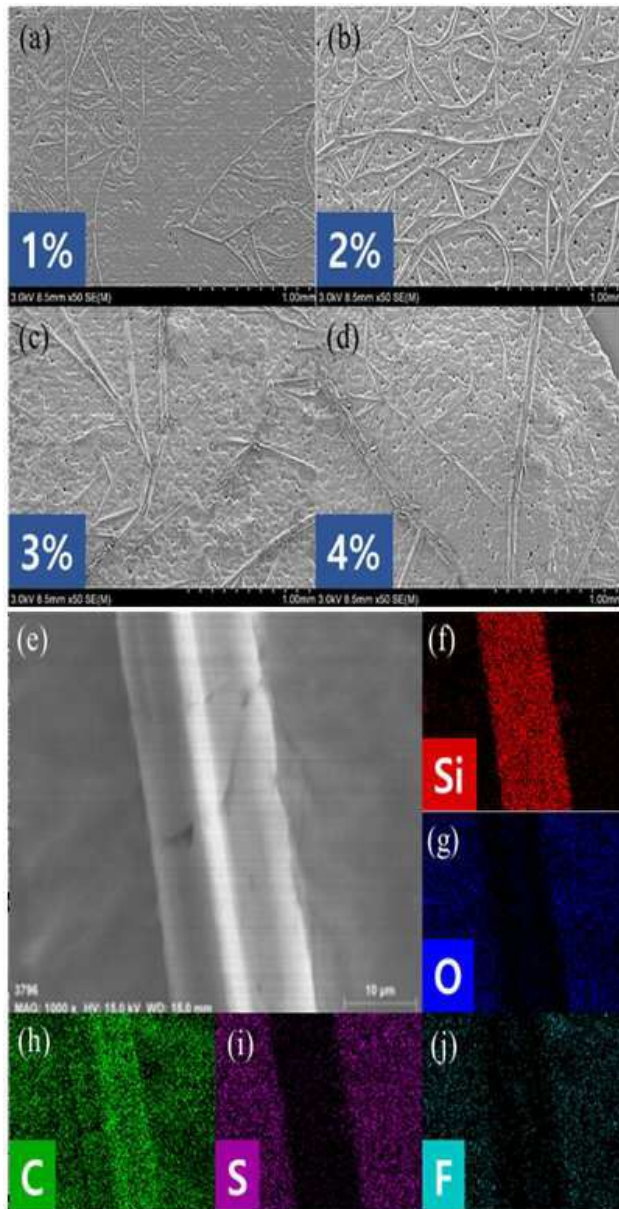
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

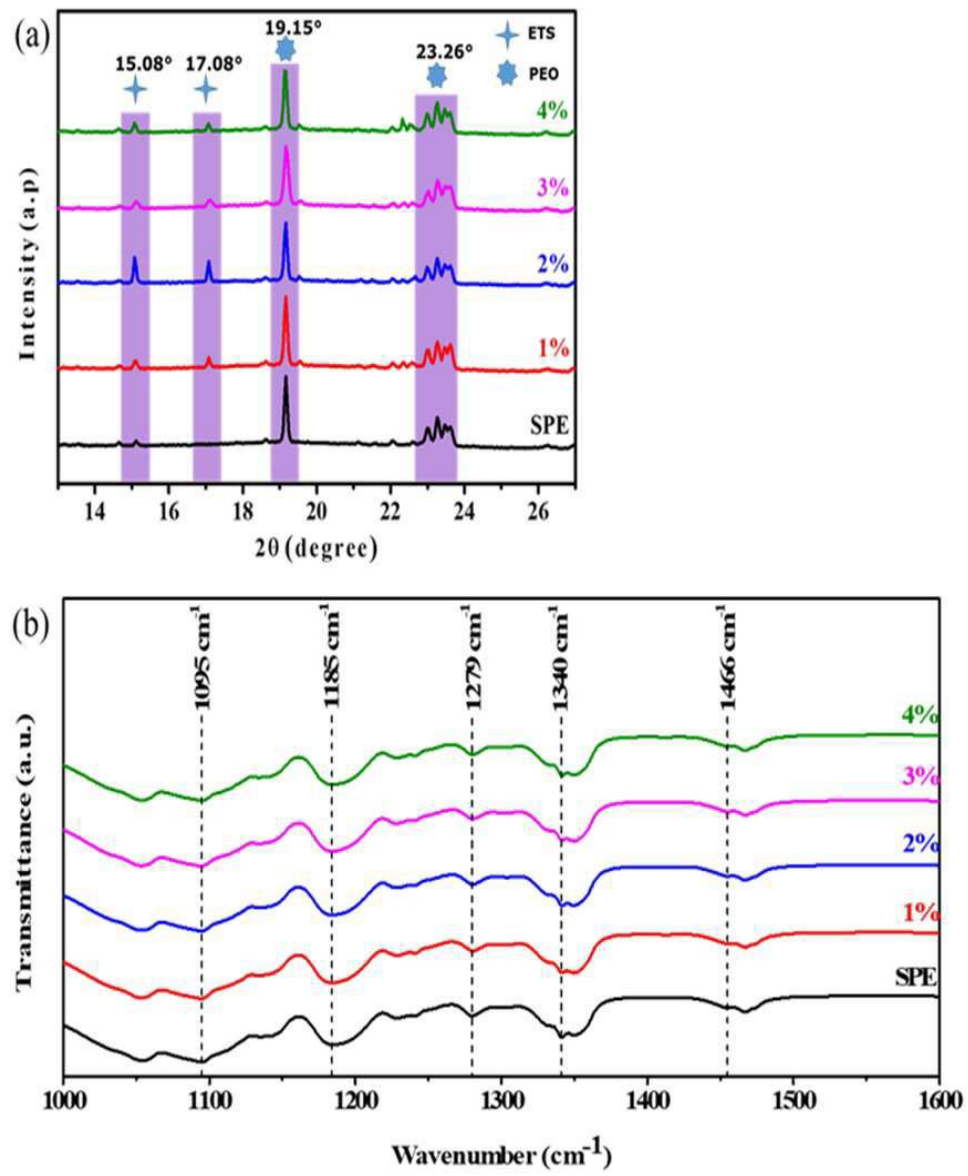
도면1



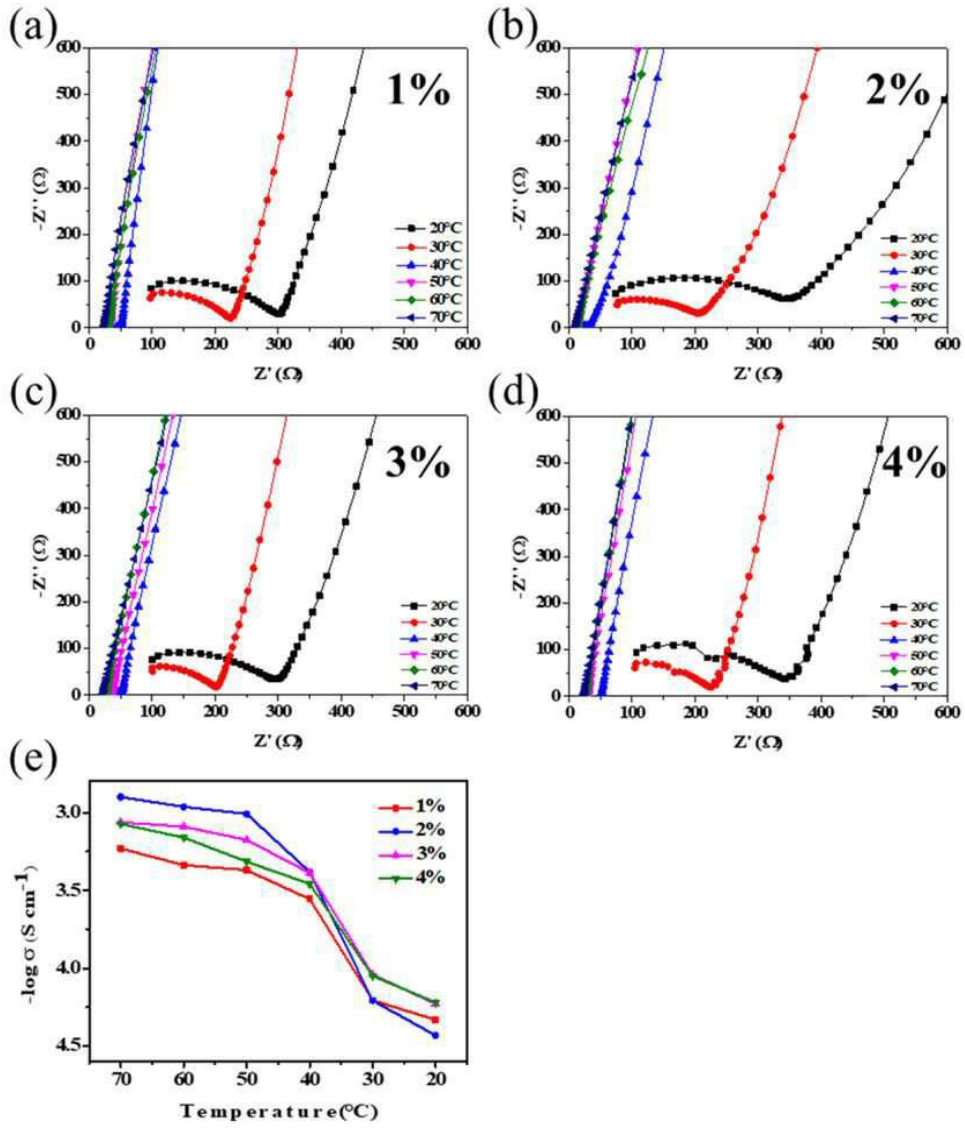
도면2



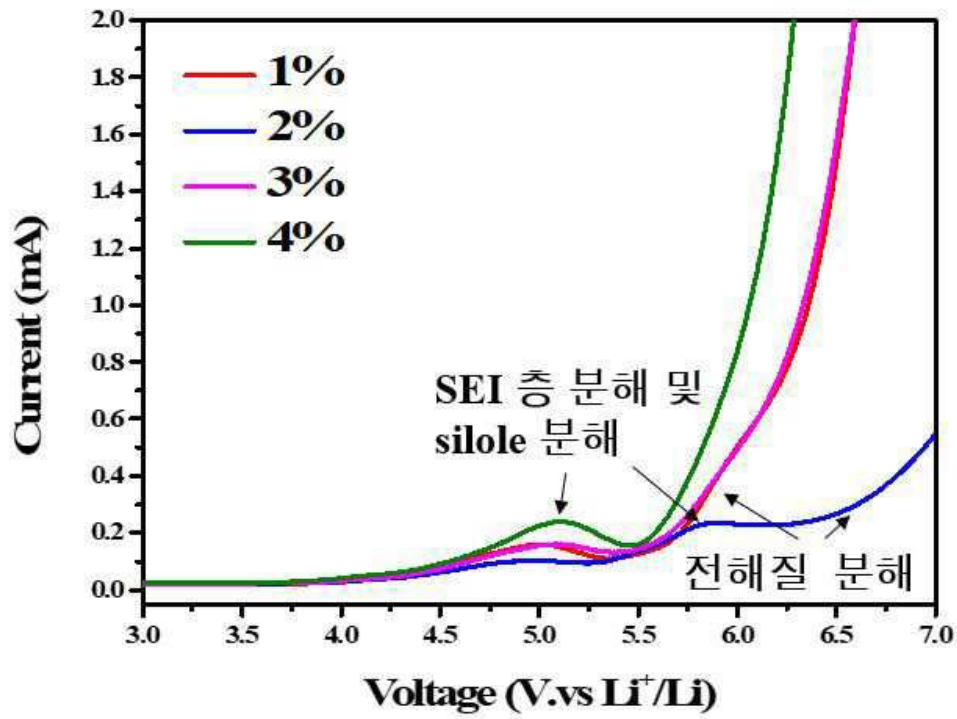
도면3



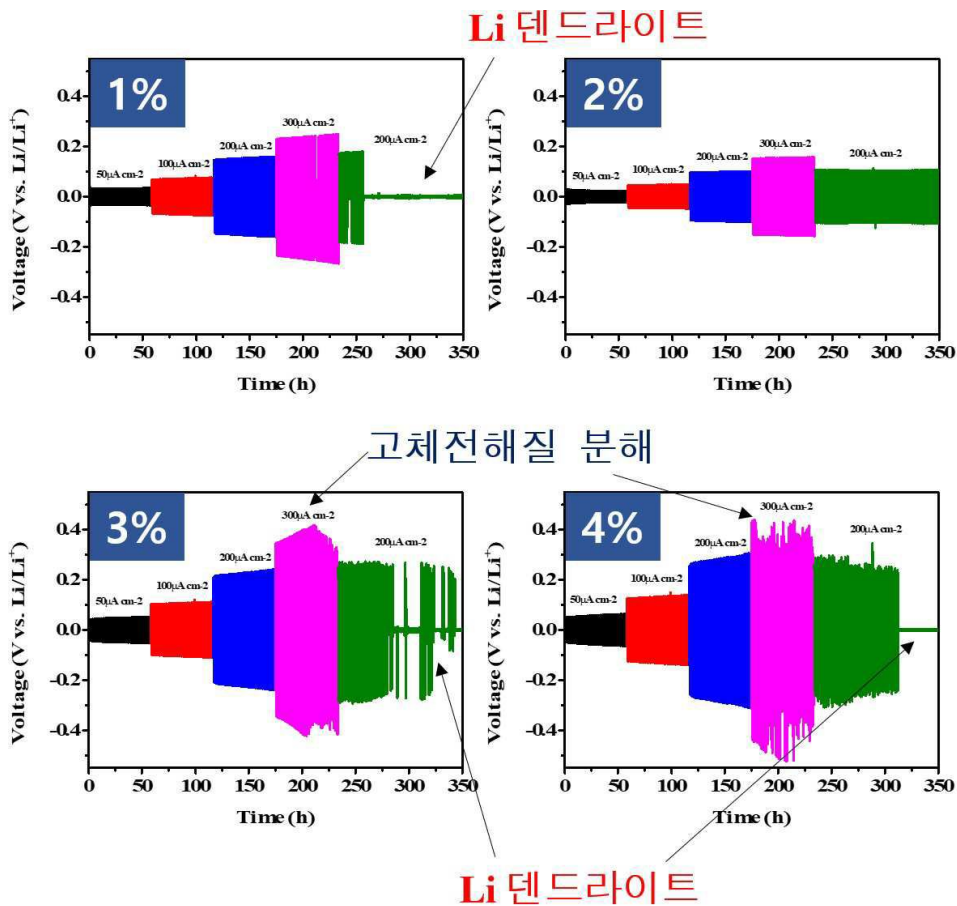
도면4



도면5



도면6



도면7

