

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 12월 22일 (22.12.2011)

(10) 국제공개번호
WO 2011/159051 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) C08J 5/22 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004139
- (22) 국제출원일: 2011년 6월 7일 (07.06.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0056063 2010년 6월 14일 (14.06.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 권요한 (KWON, Yo-Han) [KR/KR]; 대전 서구 만년동 조원아파트 105동 104호, 302-740 Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je-Young) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 1708호, 305-761 Daejeon (KR). 이상영 (LEE, Sang-Young) [KR/KR]; 강원도 춘천시 석사동 현대 3차 아파트 307동 1004호, 200-767 Gangwon-do (KR). 오병훈 (OH, Byung-Hun) [KR/KR]; 대전 서구 둔산동 꿈나무아파트 202동 504호, 302-120 Daejeon (KR). 김기태 (KIM, Ki-Tae) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 청

구나라아파트 106-1603, 305-729 Daejeon (KR). 하효정 (HA, Hyo-Jeong) [KR/KR]; 경기도 양평군 양평읍 오빈 1리 88-15, 476-803 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 서초동 1536-7 진석빌딩 8층, 137-872 Seoul (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

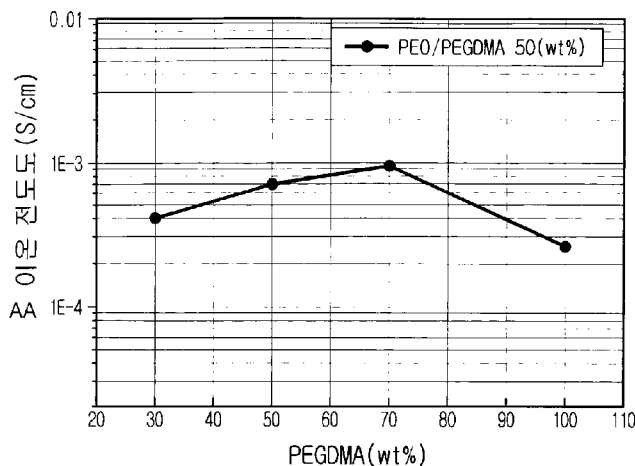
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE INCLUDING THE ELECTROLYTE

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 전해질, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자

[Fig. 3]



AA ... Ionic conductivity

(57) Abstract: The present invention relates to a solid electrolyte for an electrochemical device including a plastic crystal matrix electrolyte doped with an ionic salt, a composite constituted of networks formed by non cross-linked polymers and polymer cross-linked structures, and a manufacturing method for the solid electrolyte. Such an electrolyte has an ionic conductivity as good as a liquid electrolyte due to the use of plastic crystal, and has high mechanical strength - particularly, good flexibility - by applying networks formed by non cross-linked polymers and polymer cross-linked structures. Also, the manufacturing method of the electrolyte according to the present invention has the advantage of a simplified manufacturing process because a solvent is not essentially required. This electrolyte is excellent in both ionic conductivity and mechanical strength in terms of flexibility, and thus is suitable for cable-type batteries of which shapes can be easily modified.

(57) 요약서: 본 발명은 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크로 이루어진 복합체를 포함하는 전기화학소자용 고체 전해질을 및 그 제조방법에 관한 것이다. 이러한 전해질은 플라스틱 크리스탈을 사용하여 액체 전해질에

[다음 쪽 계속]

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

상응하는 우수한 이온전도성을 가지며, 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크를 도입하여 고체 전해질에 상응하는 기계적 강도를 가지며, 특히 유연성이 우수하다. 또한, 본 발명의 전해질 제조방법은 용매를 필수적으로 요구하지 아니하므로 제조공정이 간단한 장점이 존재한다. 이러한 전해질은 이온전도성과 유연성 측면에서의 기계적 강도가 모두 우수하므로 형태의 변형이 용이한 케이블형 전지에 적합하다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 전해질, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 발명은 전기화학소자용 전해질, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 본 출원은 2010년 6월 14일에 출원된 한국특허출원 제10-2010-0056063호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 전기화학소자의 대표적인 경우인 이차전지는 외부의 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요할 때에 전기를 만들어 내는 장치를 말한다. 여러 번 충전할 수 있다는 뜻으로 "충전식 전지"(rechargeable battery)라는 명칭도 쓰인다. 흔히 쓰이는 이차전지로는 납 축전지, 니켈 카드뮴 전지(NiCd), 니켈 수소 축전지(NiMH), 리튬 이온 전지(Li-ion), 리튬 이온 폴리머 전지(Li-ion polymer)가 있다. 이차전지는 한 번 쓰고 버리는 일차 전지에 비해 경제적인 이점과 환경적인 이점을 모두 제공한다.
- [4] 이차전지는 현재 낮은 전력을 사용하는 곳에 쓰인다. 이를테면 자동차의 시동을 돕는 기기, 휴대용 장치, 도구, 무정전 전원 장치를 들 수 있다. 최근 무선통신 기술의 발전은 휴대용 장치의 대중화를 주도하고 있으며, 종래의 많은 종류의 장치들을 무선화하는 경향도 있어, 이차전지에 대한 수요가 폭발하고 있다. 또한, 환경오염 등의 방지 측면에서 하이브리드 자동차, 전기 자동차가 실용화되고 있는데, 이들 차세대 자동차들은 이차전지를 사용하여 값과 무게를 줄이고 수명을 늘리는 기술을 채용하고 있다.
- [5] 일반적으로 이차전지는 원통형, 각형 또는 파우치형의 전지가 대부분이다. 이는 이차전지는 음극, 양극 및 분리막으로 구성된 전극조립체를 원통형 또는 각형의 금속캔이나 알루미늄 라미네이트 시트의 파우치형 케이스 내부에 장착하고, 상기 전극 조립체에 전해질을 주입시켜 제조하기 때문이다. 따라서, 이차전지 장착을 위한 일정한 공간이 필수적으로 요구되므로, 이러한 이차전지의 원통형, 각형 또는 파우치형의 형태는 다양한 형태의 휴대용 장치의 개발에 대한 제약으로 작용하게 되는 문제점이 있다. 이에, 형태의 변형이 용이한 신규한 형태의 이차전지가 요구되며, 특히 전해질의 경우에는 누액의 염려가 없고 이온전도성이 우수한 전해질과 같은 적합한 소재가 요구된다.
- [6] 종래 전기 화학 반응을 이용한 전기화학소자용 전해질로는 비수계 유기 용매에 염을 용해한 이온전도성 유기 액체 전해질인 액체 상태의 전해질이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이와 같이 액체 상태의 전해질을 사용하면, 전극 물질이

퇴화되고 유기 용매가 휘발될 가능성이 클 뿐만 아니라, 주변 온도 및 전지 자체의 온도 상승에 의한 연소 등과 같은 안전성에 문제가 있고, 누액의 염려가 있으며, 다양한 형태의 전기화학소자의 구현에 어려움이 따른다. 이에 따라, 이러한 액체 전해질의 안전성 문제를 극복하기 위해 겔 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질과 같은 고분자 전해질이 제안되었다. 일반적으로, 전기화학소자의 안전성은 액체 전해질 < 겔 고분자 전해질 < 고체 고분자 전해질 순서로 향상되나, 이에 반해 전기화학소자의 성능은 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 열등한 전기화학소자의 성능으로 인하여 아직까지 고체 고분자 전해질을 채택한 전지들은 상업화되지 않은 것으로 알려져 있다. 한편, 상기 겔 고분자 전해질은 액체 전해질에 비하여 이온전도성이 떨어지고 누액의 염려가 있으며, 기계적 물성이 우수하지 못한 단점이 존재한다.

- [7] 최근 대한민국 공개특허 제2008-33421호에는 액체 유기 용매 대신에 플라스틱 크리스탈 매트릭스를 사용한 전해질이 개시되어 있으며, 이는 액체 전해질에 뒤떨어지지 않는 이온전도성을 보인다. 그러나, 액체에 가까운 유동성을 띠는 성상을 보이므로 기계적 물성이 열악하고, 실제로 전지의 구성시에는 단락 방지를 위한 세퍼레이터가 필요하게 된다. 또한, 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 기계적 강도의 개선을 위해서 폴리에틸렌옥사이드와 같은 선형 고분자 매트릭스를 도입하는 경우도 있으나, 이 때에도 이러한 전해질은 세퍼레이터의 역할을 대신할 정도의 기계적 물성을 보유하지 못하는 단점이 있으며, 제조과정에서 선형 고분자를 용해시키기 위한 용매를 사용하기 때문에 추가적인 건조공정이 필요한 문제점이 있다.

- [8] 이에, 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 높은 이온전도성을 유지하면서 기계적 물성을 향상시킨 고체전해질의 개발이 시급하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 이온전도성이 우수하고, 유연성 및 기계적 강도의 확보가 가능한 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크로 이루어진 복합체를 포함하는 전기화학소자용 고체 전해질을 제공한다.
- [11] 이러한 플라스틱 크리스탈로는 숙시노니트릴 등을 사용할 수 있다.
- [12] 또한, 이온성염으로는 리튬염인 것이 바람직한데, 리튬 비스-트리플루오로메탄설포닐이미드, 리튬 비스-피플루오로에틸설포닐이미드 및 리튬 테트라플루오로보레이트 등을 사용할 수 있다.
- [13] 이러한 비가교 고분자로는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide),

폴리비닐리덴플로라이드-코-헥사플로로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)인 선형 고분자; 및 폴리메톡시 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(poly[methoxy polyethylene glycol methacrylate]) 및 폴리2-메톡시 에틸 글리시딜 에테르(poly[2-methoxy ethyl glycidyl ether])인 가지형 고분자 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [14] 이러한 고분자 가교구조체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체가 중합된 구조체로 이루어질 수 있다.
- [15] 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체는 단량체 뿐만 아니라 반복단위가 2 ~ 20인 저중합체인 경우를 포함하는 것으로 트리메틸올프로판 에톡실레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate), 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate) 및 에톡실레이티드 비스 페놀 에이 디메타크릴레이트(ethoxylated bis phenol A dimethacrylate) 등을 사용할 수 있다.
- [16] 본 발명의 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크로 이루어진 복합체를 포함하는 전해질의 제조방법은 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 비가교 고분자; 및 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액 내의 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 중합시키는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 전해질은 플라스틱 크리스탈을 사용하여 액체 전해질에 상응하는 우수한 이온전도성을 가지며, 고분자 가교 구조체를 도입하여 고체 전해질에 상응하는 기계적 강도를 가지며, 특히 유연성이 우수하다. 또한, 본 발명의 전해질 제조방법은 용매를 필수적으로 요구하지 아니하므로 건조공정이 생략 가능하므로 제조공정이 간단한 장점이 존재한다. 이러한 전해질은 높은 이온전도성을 가지고, 고체 전해질 수준의 기계적 강도를 가지므로 형태의 변형이 용이한 케이블형 전지에 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [18] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.
- [19] 도 1은 실시예 1-3 및 비교예 2의 인장강도를 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 2는 비교예 1의 물성을 나타내는 사진이다.
- [21] 도 3은 실시예 1-3 및 비교예 2의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

- [22] 도 4는 제조에 1 및 비교제조에 1의 반쪽전지 성능을 나타낸 그래프이다.
 [23] 도 5는 제조에 1의 반쪽전지 성능을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.
- [25] 본 발명의 전해질은 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크로 이루어진 복합체를 포함하는 전기화학소자용 고체 전해질이다.
- [26] 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크의 중량비는 30: 70 내지 90: 10일 수 있고, 상기 비가교 고분자 및 고분자 가교구조체의 중량비는 10: 90 내지 70: 30일 수 있다.
- [27] 전해질은 양극 및 음극에서 리튬이온을 운송하는 매질의 역할을 하는 것으로, 이차전지의 성능에 중요한 역할을 하는 것으로, 본 발명의 전해질은 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크를 포함한다.
- [28] 플라스틱 크리스탈은 분자 혹은 이온이 회전 무질서를 보이는 반면에 무게 중심은 결정 격자 구조에서 정렬된 위치를 차지하는 화합물이다. 플라스틱 크리스탈의 회전 상은 보통 녹는점 이하의 고체-고체 전이로 발생하여 종종 플라스틱 성질과 기계 유동성 및 높은 전도도를 형성한다. 특히, 이온성염을 도핑한 경우에는 높은 이온전도성을 보이므로 이차전지용 전해질로 적합하다. 그러나, 이러한 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질은 유동성을 나타내므로 기계적 특성이 떨어지므로 이를 개선하기 위하여 본 발명에서는 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크를 도입하였다.
- [29] 다만, 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질에 가교고분자 구조체만을 도입한 경우에는 높은 이온전도성 및 우수한 기계적 물성을 보이지만, 유연성이 불충분하다. 따라서, 분자사슬 사이의 화학결합에 의해 3차원적 구조를 갖는 고분자 가교 구조체와 비가교 고분자가 혼재된 네트워크를 도입하여 우수한 기계적 특성을 확보 가능하고, 또한 고분자 가교 구조체만으로 이루어진 경우 보다 비가교 고분자 사슬의 이동성이 높으므로 유연성이 우수하며 이온전도도 또한 상대적으로 높다.
- [30] 본 발명의 전해질은 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질 및 비가교 고분자와 고분자 가교 구조체 네트워크의 복합체인 것으로, 이러한 복합체는 비가교 고분자와 가교가 가능한 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체 및 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질을 균일하게 혼합시켜

중합시킬 수 있다. 이에 의해서 형성된 반-상호침투성 네트워크 매트릭스는 전해질의 기계적 물성의 향상에 기여하게 되어 고체 전해질에 상응하는 기계적 특성을 부여하며, 유연성이 우수하다. 또한, 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질이 균일하게 분포되어 이온전도성도 또한 우수하다.

- [31] 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO)와 같은 선형고분자만을 사용한 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 경우에는 끈적한 용액의 형태 또는 겔형과 같은 상태를 보이므로 단독으로는 필름을 제조할 수 없다. 반면에 비가교 고분자와 고분자 가교 구조체의 네트워크가 내부에 형성된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 경우에는 기계적 물성이 향상되어 전지에 힘이 가해지는 경우에도 단락 및 단선의 염려가 적으며, 탄력성을 가지므로 가요성이 요구되는 캐피탈형 이차전지와 같은 가변성이 요구되는 전지 시스템에 적합하다.
- [32] 이러한 선형 고분자로는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐리덴플로라이드-코-헥사플로로프로필렌(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene) 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 등을 사용할 수 있다. 또한 가지형 고분자로는 폴리메톡시 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(poly[methoxy polyethylene glycol methacrylate]) 및 폴리2-메톡시 에틸 글리시딜 에테르(poly[2-methoxy ethyl glycidyl ether]) 등을 사용할 수 있다.
- [33] 이러한 고분자 가교 구조체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체가 가교된 것이 바람직하고, 이러한 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체는 단량체 뿐만 아니라 반복단위가 2 ~ 20인 저중합체인 경우를 포함하는 것을 의미한다. 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate), 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate) 및 에톡실레이티드 비스 페놀 에이 디메타크릴레이트(ethoxylated bis phenol A dimethacrylate) 등을 사용할 수 있다.
- [34] 또한 이러한 플라스틱 크리스탈로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, 숙시노니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.
- [35] 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질에 도핑되는 이온성염으로는 리튬염인 것이 바람직한데, 리튬 비스-트리플루오로메탄설포닐이미드, 리튬 비스-퍼플루오로에틸설포닐이미드 및 리튬 테트라플루오로보레이트 등을 사용할 수 있다.
- [36] 본 발명에 따라 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질과 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크의 복합체를 포함하는 전해질을 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [37] 먼저, 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 비가교 고분자; 및 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 용액을 제조한다(S1 단계).

- [38] 또한, 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질을 미리 준비하지 않고, 이온성염, 플라스틱 크리스탈 매트릭스; 비가교 고분자; 및 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 용액을 제조하는 것도 가능하다.
- [39] 상기 비가교 고분자 및 고분자 가교구조체의 중량비는 10: 90 내지 70: 30일 수 있다.
- [40] 비가교 고분자는 상기 언급한 고분자를 사용할 수 있으며, 가교가 가능한 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체는 단량체 뿐만 아니라 반복단위가 2 ~ 20인 저중합체인 경우를 포함하는 것을 의미하는 것으로, 상기 언급한 단량체를 사용할 수 있다. 또한, 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질 및 이온성염도 상기 언급한 것을 사용할 수 있다. 이온성염은 플라스틱 크리스탈 매트릭스 대비하여 0.1 내지 3 몰농도를 사용할 수 있다.
- [41] 혼합 시에 용매를 첨가할 수도 있지만, 반드시 용매가 필수적인 것은 아니다. 다만 용매를 사용한 경우에는 용매를 제거하기 위한 건조공정이 추가로 필요하다. 그리고, 단량체의 중합을 위해서 벤조인과 같은 광개시제를 선택적으로 추가 할 수 있다.
- [42] 이어서, 상기 용액 내의 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 중합시켜 고체 전해질을 제조한다(S2 단계).
- [43] 중합하는 방법은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 자외선을 조사하여 중합하는 방법을 사용할 수 있다. 중합된 단량체는 2개 이상의 관능기를 가지고 있으므로 3차원의 가교구조체를 형성하게 된다.
- [44] 전술한 본 발명의 고체 전해질은, 양극 및 음극을 포함하는 전기화학소자에 사용될 수 있다. 본 발명의 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [45] 특히, 리튬 이차전지인 경우에, 본 발명의 고체 전해질은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극 구조체에 주입하여 리튬 이차전지로 제조된다. 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다. 다만, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 고체전해질이므로 세퍼레이터의 대체가 가능하다.
- [46] 양극 및 음극은 집전체와 활물질로 구성되는데, 구체적인 예로, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의

혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다. 음극 활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO); Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체; 등으로 이루어진 것이 사용 가능하다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

- [47] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [48] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다. 또한, 선형의 전선과 같은 구조를 갖는 케이블형 리튬 이차전지일 수 있다.

[49]

- [50] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[51]

[52] 실시예

[53] 실시예 1. 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크/플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 제조

- [54] 숙시노니트릴 50중량부, 폴리에틸렌 옥사이드 15중량부, 분자량 400 g/mol의 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate, PEGDMA) 35중량부를 혼합하였다. 리튬 비스-트리플로로메탄 설포닐이미드(lithium bis-trifluoromethan sulfonylimide)를 PEGDMA의 에틸렌옥사이드 단위와 몰비로 1/8의 양을 첨가한 후에 서로 균일하게 섞이도록 혼합하였다. 또한, 자외선(UV) 개시제인 벤조인을 PEGDMA 대비 3 중량%를 첨가하여 혼합물을 준비하였다.
- [55] 이후에, 상기 혼합물을 유리판에 캐스팅하여 1분간 자외선을 조사하여 중합하여 전해질 막을 제조하였다.
- [56]
- [57] 실시에 2-3. 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크/플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 제조
- [58] 실시예 2-3은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 숙시노니트릴, 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트과의 혼합비만을 50:25:25, 50:35: 15로 달리하여 전해질막을 제조하였다.
- [59]
- [60] 비교예 1. 순수한 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 제조
- [61] 숙시노니트릴 100중량부에 리튬 비스-트리플로로메탄 설포닐이미드(lithium bis-trifluoromethan sulfonylimide) 5 mol%를 첨가하고 가열하여 순수한 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질을 제조하였다.
- [62]
- [63] 비교예 2. 고분자 가교 구조체/플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 제조
- [64] 숙시노니트릴 50중량부, 분자량 400 g/mol의 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate, PEGDMA) 50중량부를 혼합하였다. 리튬 비스-트리플로로메탄 설포닐이미드(lithium bis-trifluoromethan sulfonylimide)를 PEGDMA의 에틸렌옥사이드 단위와 몰비로 1/8의 양을 첨가한 후에 서로 균일하게 섞이도록 혼합하였다. 또한, 자외선(UV) 개시제인 벤조인을 PEGDMA 대비 3 중량%를 첨가하여 혼합물을 준비하였다.
- [65] 이후에, 상기 혼합물을 유리판에 캐스팅하여 1분간 자외선을 조사하여 가교하여 전해질 막을 제조하였다.
- [66]
- [67] 제조예 1. 반쪽전지의 제조
- [68] 주석이 도금된 구리를 측정전극(working electrode)으로 하고, 리튬 금속을 대전극(counter electrode)으로 하고, 이들 전극 사이에 상기 실시예 3에서 제조된 전해질막을 삽입하여 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.
- [69]
- [70] 비교제조예 1. 반쪽전지의 제조
- [71] 주석이 도금된 구리를 측정전극(working electrode)으로 하고, 리튬 금속을

대전극(counter electrode)으로 하여 이들 전극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 게재하여 전극 조립체를 제조하였다. 이후에, 1M의 LiPF₆가 첨가된 에틸렌 카보네이트: 디에틸 카보네이트 = 1:2(부피비)로 혼합된 비수 용매로 이루어진 전해액을 주입하여 코인형의 반쪽전지를 제조하였다.

[72]

[73] 시험예 1. 기계적 물성의 측정

[74] 상기 실시예 1-3 및 비교예 2에서 제조된 전해질의 인장강도를 측정하여 도 1에 나타낸다. 고체형의 필름을 형성할 수 없는 비교예 1에 대해서는 도 2에 나타내었다. 비교예 1의 경우는 기계적 물성이 매우 열악함을 알 수 있었다.

[75] 도 1에 따르면, 비교예 2의 경우를 실시예 1-3의 경우와 대비해 보면, 비교예 2의 인장강도가 더 크게 나타났지만, 신장도(elongation) 측면에서는 실시예 1-3의 경우가 더 우수하였고, 이들 중에서도 특히 실시예 3의 경우가 매우 우수한 것으로 관측되었다.

[76] 이러한 결과에 따르면, 비가교 고분자 및 고분자 가교 구조체의 네트워크가 내부에 형성된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질의 경우에는 순수한 크리스탈 전해질에 비하여 기계적 물성이 향상되어 전지에 힘이 가해지는 경우에도 단락 및 단성의 염려가 적다. 특히, 고분자 가교 구조체만을 포함하는 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질에 비하여 신장도 측면에서의 향상된 탄력성을 가지므로 가요성이 요구되는 케이블형 이차전지와 같은 가변성이 요구되는 전지 시스템에 적합함을 알 수 있다.

[77]

[78] 시험예 2. PEGDMA 성분비에 따른 이온전도도의 측정

[79] 실시예 1-3 및 비교예 2에 대하여 이온전도도를 측정하여 도 3에 나타내었다.

[80] 실시예 1-3에서 사용된 PEO 및 PEGDMA 간에는 화학적인 친화성(chemical affinity)이 유사하여 상분리가 방지됨과 동시에, 가교반응에 의한 부피가 큰 비결정질의 구조를 형성하여 이온전도도 특성 향상에 기여를 할 수 있을 것이다.

[81]

[82] 시험예 3. 반쪽전지 충방전 시험

[83] 상기 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 반쪽전지에 대하여, 반쪽전지의 0.5C의 전류밀도로 5mV까지 정전류 충전 후 정전압으로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류밀도가 0.005C가 되면 충전을 종료하였다. 방전시 0.5C의 전류밀도로 1V까지 CC 모드로 방전을 완료하였다. 동일한 조건으로 충방전을 하여 규준화한 그래프를 도 4에 나타내었다. 또한, 도 5에는 상기 제조예 1에서 제조된 반쪽전지의 반복된 방전 그래프를 나타내었다.

[84] 본 발명의 제조예 1에 따른 반쪽전지는 액체 전해액/분리막을 사용한 비교제조예 1의 반쪽전지에 비하여 전지의 저항이 높지만, 일반적인 반쪽전지 수준의 성능을 보임을 알 수 있고, 특히 1.5v cut 조건에서의 방전 프로파일을 나타낸 도 5에 따르면, 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크로 이루어진 복합체를 포함하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질; 및 비가교 고분자와 고분자 가교구조체의 네트워크의 중량비는 30: 70 내지 90: 10인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 비가교 고분자 및 고분자 가교구조체의 중량비는 10: 90 내지 70: 30인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질은 숙시노니트릴을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 이온성염은 리튬염인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 비스-트리플루오로메탄설포닐이미드, 리튬 비스-퍼플루오로에틸설포닐이미드 및 리튬 테트라플루오로보레이트 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 비가교 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐리덴플로라이드-코-헥사플로로프로필렌(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene) 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)인 선형 고분자; 및 폴리메톡시 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(poly[methoxy polyethylene glycol methacrylate]) 및 폴리2-메톡시 에틸 글리시딜 에테르(poly[2-methoxy ethyl glycidyl ether])인 가지형 고분자 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 고분자 가교구조체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체가 중합된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,

상기 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체는 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate),

트리메틸올프로판트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate) 또는 에톡실레이티드 비스 페놀 에이

디메타크릴레이트(ethoxylated bis phenol A dimethacrylate) 중에서 선택된 1종의 단량체 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질.

[청구항 10]

(S1) 이온성염이 도핑된 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질;

비가교 고분자; 및 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 용액을 제조하는 단계; 및

(S2) 상기 용액 내의 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 제 1항 내지 제 9항 중에서 선택된 어느 한 항의 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 11]

제 10항에 있어서,

상기 비가교 고분자 및 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체의 중량비는 10: 90 내지 70: 30인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 12]

제 10항에 있어서,

상기 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질은 숙시노니트릴을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 13]

제 10항에 있어서,

상기 이온성염은 플라스틱 크리스탈 매트릭스 전해질 대비 0.1 내지 3 몰농도인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 14]

제 10항에 있어서,

상기 이온성염은 리튬염인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 15]

제 14항에 있어서,

상기 리튬염은 리튬 비스-트리플루오로메탄설포닐이미드, 리튬 비스-퍼플루오로에틸설포닐이미드 및 리튬 테트라플루오로보레이트 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 16]

제 10항에 있어서,

상기 비가교 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide),

폴리비닐리덴플로라이드-코-헥사플로로프로필렌(polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene) 및

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)인 선형 고분자; 및
폴리메톡시 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(poly[methoxy polyethylene glycol methacrylate]) 및 폴리2-메톡시 에틸 글리시딜 에테르(poly[2-methoxy ethyl glycidyl ether])인 가지형 고분자
중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을
특징으로 하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 17]

제 10항에 있어서,

상기 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체는 트리메틸올프로판
에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate),

트리메틸올프로판트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate) 또는 에톡실레이티드 비스 페놀 에이

디메타크릴레이트(ethoxylated bis phenol A dimethacrylate) 중에서
선택된 1종의 단량체 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로
하는 전기화학소자용 고체 전해질의 제조방법.

[청구항 18]

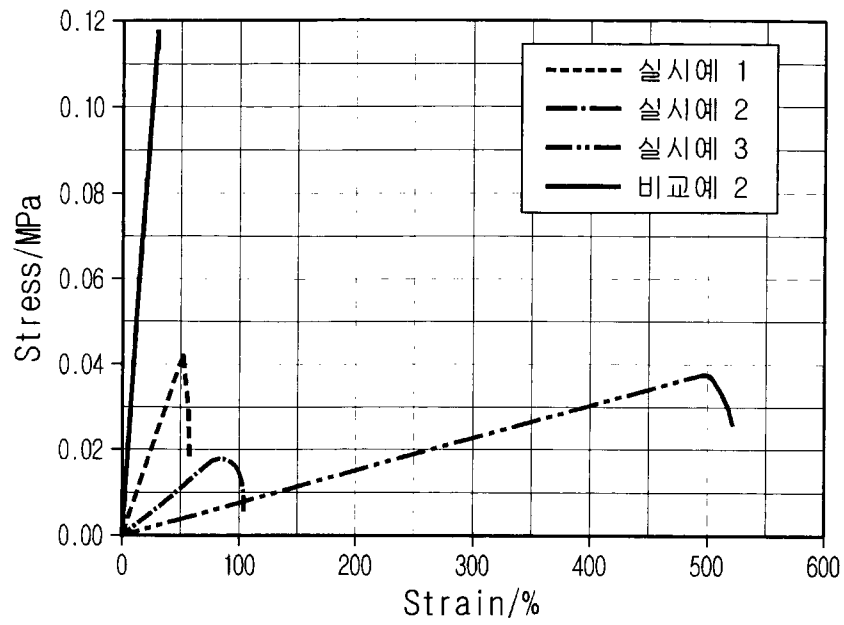
양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 전해질은 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 고체 전해질인
것을 특징으로 하는 전기화학소자.

[청구항 19]

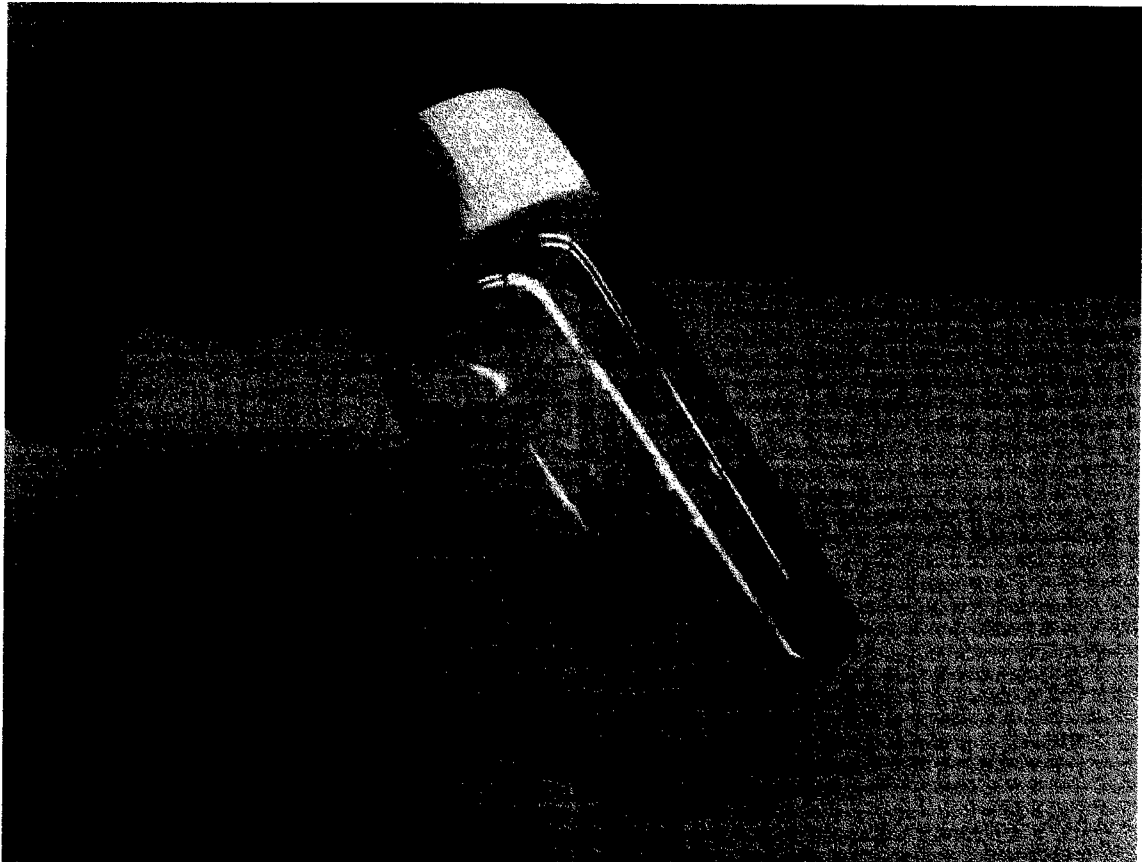
제 18항에 있어서,

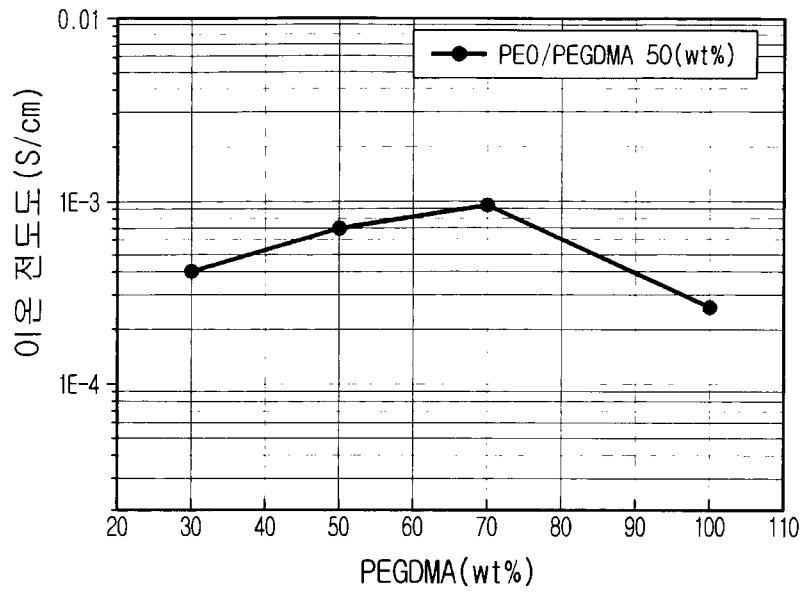
상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는
전기화학소자.

[Fig. 1]

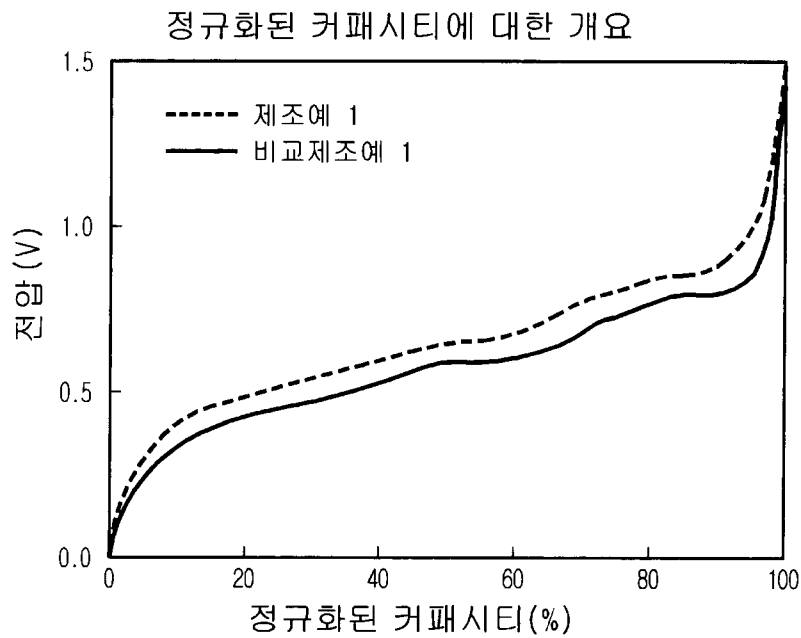


[Fig. 2]





[Fig. 4]



[Fig. 5]

