(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0119819
(43) 공개일자 2024년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 218/00 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0150620
(22) 출원일자 2023년11월03일
심사청구일자 2023년11월03일
(30) 우선권주장
1020230011775 2023년01월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
서지훈
서울특별시 성북구 인촌로17가길 64(안암동 1가, 래미안안암) 107동 1103호
김빛가람
서울특별시 성북구 고려대로13길 42 지층 102호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 석시노나이트릴과 비닐모노머 및 리튬염간의 상호작용을 통한 이차전지의 출력특성이 개선되고 전기화학적 안정성이 향상된 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 218/24 (2020.02)
C08F 222/103 (2022.08)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
강윤찬
서울특별시 강남구 도곡로 306 래미안그레이튼 10
4동 802호

양수현
인천광역시 서구 서곶로 120 포레나루원시티아파트
207동 1104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711162253
과제번호 2021R1A2C1014294
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 기계적으로 결합된 초분자의 dynamic한 분자운동성을 기반으로 한 roll-to-roll 공정적용 가능한 고이온전도성 고분자 고체전해질 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

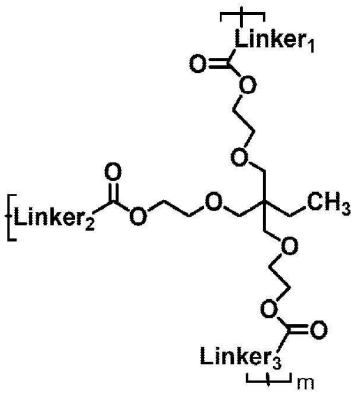
명 세 서

청구범위

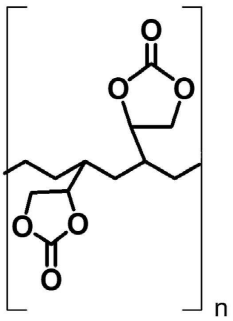
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고체상을 포함하는 이차전지용 고체 전해질:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서, $Linker_1$, $Linker_2$ 및 $Linker_3$은 각각 독립적인 단일결합 또는 화학식 2이고, m은 1 내지 50의 자연수이고, n은 1 내지 50의 자연수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 100중량부를 기준으로 석시노나이트릴(Succinonitrile, SN) 40 내지 70중량부, 리튬염 30 내지 50중량부, 비닐모노머 10 내지 30중량부, 아크릴가교제 10 내지 30중량부 및 개시제 1 내지 5중량부를 포함하여 제조되는 것인 이차전지용 고체 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염을 혼합하고 열처리하여 1차 혼합물을 구비시킨 후, 상기 1차 혼합물은 상온에서 상기 비닐모노머, 상기 아크릴가교제 및 상기 개시제를 첨가하여 2차 혼합물로 제조되고,

상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴(Succinonitrile, SN) 및 상기 리튬염의 상호작용에 의하여 비가역적으로 상변이를 유도함으로써 비정질 상(amorphous phase)을 포함하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 열처리는 40℃ 내지 80℃ 사이의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 수행되어 상기 1차 혼합물은 액체상으로 구비되고,

상기 액체상의 1차 혼합물은 상온으로 냉각되어 비정질 상(amorphous phase)으로 상변이가 되고,

상기 비정질 상(amorphous phase)을 포함하는 1차 혼합물에 상기 비닐모노머, 상기 아크릴가교제 및 상기 개시제를 첨가하여 2차 혼합물로 제조되고,

상기 2차 혼합물을 UV 경화시켜 비정질 상의 고체 전해질로 형성되는 것을 포함하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 1차 혼합물은,

상기 석시노나이트릴 : 리튬염 = 3~2 : 2~2.5의 중량비로 혼합하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 1차 혼합물에 대하여 상기 비닐모노머는 10wt% 내지 20wt%로 포함되는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 석시노나이트릴은 -30℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되고,

상기 1차 혼합물은 25℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되는 것인 이차전지용 고체 전해질.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 비정질 상(amorphous phase)은 고우시(gauche) 이성질체와 트랜스(trans) 이성질체가 혼합되어 구비되고,

상기 트랜스(trans) 이성질체는 18mol% 내지 25mol%로 포함되는 것인 이차전지용 고체 전해질.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 리튬염은,

리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LithiumBis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI), 과염소산리튬(Lithiumperchlorate, $LiClO_4$), 질산리튬(Lithiumnitrate, $LiNO_3$), 육불화인산리튬(Lithiumhexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬비스옥살레이토붕산염(Lithiumis(oxalato)borate, LiBOB) 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithiumbis(fluorosulfonyl)amide, LiFSI) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 비닐모노머는,

비닐에틸렌카보네이트(Vinylethylenecarbonate, VEC), 부틸아크릴레이트(Butylacrylate, BUA), 2-하이드록시에

틸메타크릴레이트(2-Hydroxyethylmethacrylate, HMA) 및 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylatetriacrylate, TRA) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 12

석시노나이트릴 및 리튬염을 혼합하여 열처리 및 냉각을 수행하는 1차 혼합물 형성단계;

상기 1차 혼합물에 비닐모노머, 아크릴가교제 및 개시제를 첨가하는 2차 혼합물 형성단계; 및

상기 2차 혼합물을 UV경화시켜 고체상을 형성하는 UV경화단계;를 포함하는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 이차 전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 1차 혼합물 형성단계는,

40℃ 내지 80℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 열처리한 후 상온으로 냉각시키는 과정을 포함하는 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 1차 혼합물은,

상기 석시노나이트릴 : 리튬염 = 3~2 : 2~2.5의 중량비로 혼합하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 1차 혼합물에 대하여 상기 비닐모노머는 10wt% 내지 20wt%로 포함되는 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 1차 혼합물은,

상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염의 상호작용에 의하여 비가역적으로 상변이를 유도함으로써 형성된 비정질상(amorphous phase)을 포함하는 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 석시노나이트릴은 -30℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되고,

상기 1차 혼합물은 25℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되는 것인 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 비정질 상(amorphous phase)은 고우시(gauche) 이성질체와 트랜스(trans) 이성질체가 혼합되어 구비되고,

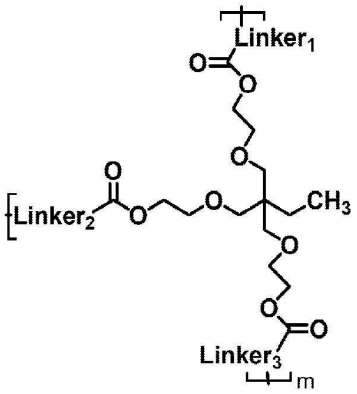
상기 트랜스(trans) 이성질체는 18mol% 내지 25mol%로 포함되는 것인 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 19

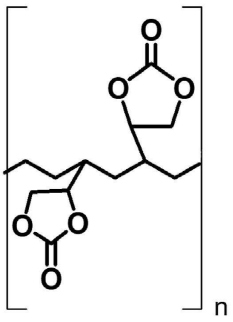
제12항에 있어서,

상기 고체상은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 이차전지용 고체 전해질 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서, $Linker_1$, $Linker_2$ 및 $Linker_3$은 각각 독립적인 단일결합 또는 화학식 2이고, m은 1 내지 50의 자연수이고, n은 1 내지 50의 자연수이다.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 리튬염은,

리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LithiumBis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI), 과염소산리튬(Lithiumperchlorate, $LiClO_4$), 질산리튬(Lithiumnitrate, $LiNO_3$), 육불화인산리튬(Lithiumhexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬비스옥살레이토붕산염(Lithiumis(oxalato)borate, LiBOB) 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithiumbis(fluorosulfonyl)amide, LiFSI) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 비닐모노머는,

비닐에틸렌카보네이트(Vinylethylenecarbonate, VEC), 부틸아크릴레이트(Butylacrylate, BUA), 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-Hydroxyethylmethacrylate, HMA) 및 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylatetriacrylate, TRA) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 22

제12항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함하는 이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 23

양극;

상기 양극에 대향하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극사이에 고체 전해질이 구비되고,

상기 고체 전해질은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 의한 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 이차전지.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 석시노나이트릴과 비닐모노머 및 리튬염간의 상호작용을 통한 이차전지의 출력특성이 개선되고 전기화학적 안정성이 향상된 석시노나이트릴과 비닐모노머를 포함하는 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 다양한 방안들이 강구되고 있고 그 중 하나가 음극으로 리튬 금속을 사용하는 것이다. 그러나 리튬 금속 음극을 사용한 리튬 이온 전지는 충/방전시 발생되는 리튬 덴드라이트(dendrite)의 발생에 취약한데 특히 기존의 리튬 이온 전지에서 높은 이온전도도 특성을 기반으로 사용되는 인화성의 액체 전해질은 리튬 금속 음극과의 안정성 저해의 직접적인 원인이 된다.

[0003] 이를 개선하기 위해 이온전도도가 높고 전기화학적으로 안정한 비용매화 된 고체전해질을 사용한 전고체전지(Solid-state battery)의 개발 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 일반적으로, 전고체전지에서는 이온전도성 고분자로 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide)를 단위체로 하는 호모폴리머(homopolymer) 또는 코폴리머(copolymer)의 선형 고분자 또는 가교 고분자가 주로 이용되나 이러한 고분자는 저온 영역에서 결정화에 용이한 구조로 인해 이온전도도가 낮아 전고체 전지의 성능에 제한이 된다.

[0005] 따라서, 저온에서의 이온전도도가 우수하면서도 용매가 최소화되어 높은 전기화학적 특성을 갖는 고분자 전해질의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2177718 B1

(특허문헌 0002) KR 10-2038621 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

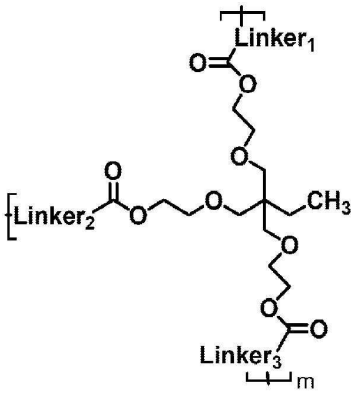
[0007] 본 발명의 목적은 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 리튬 이온의 이동도가 개선됨과 동시에 내부 용매의 잔량을 최소화함으로써, 전기화학적 안정성이 우수한 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

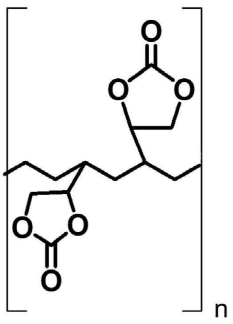
[0009] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 이차전지용 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 고체상을 포함한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, $Linker_1$, $Linker_2$ 및 $Linker_3$은 각각 독립적인 단일결합 또는 화학식 2이고, m은 1 내지 50의 자연수이고, n은 1 내지 50의 자연수이다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 고체 전해질 100중량부를 기준으로 석시노나이트릴 40 내지 70중량부, 리튬염 30 내지 50중량부, 비닐모노머 10 내지 30중량부, 아크릴가교제 10 내지 30중량부 및 개시제 1 내지 5중량부를 포함한다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 고체 전해질은 상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염을 혼합하고 열처리하여 1차 혼합

물을 구비시킨 후, 상기 1차 혼합물은 상온에서 상기 비닐모노머, 상기 아크릴가교제 및 상기 개시제를 첨가하여 2차 혼합물로 제조될 수 있고, 상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염의 상호작용에 의하여 비가역적으로 상변이를 유도함으로써 형성된 비정질 상(amorphous phase)을 포함할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 열처리는 40℃ 내지 80℃ 사이의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 수행되어 상기 1차 혼합물은 액체상으로 구비되고, 상기 액체상의 1차 혼합물은 상온으로 냉각되어 비정질 상(amorphous phase)으로 상변이가 되고, 상기 비정질 상(amorphous phase)을 포함하는 1차 혼합물에 상기 비닐모노머, 상기 아크릴가교제 및 상기 개시제를 첨가하여 2차 혼합물로 제조되고, 상기 2차 혼합물을 UV 경화시켜 비정질 상의 고체 전해질로 형성되는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴 : 리튬염 = 3~2 : 2~2.5의 중량비로 혼합하여 형성될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 혼합물에 대하여 상기 비닐모노머는 10wt% 내지 20wt%로 포함될 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 석시노나이트릴은 -30℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되고, 상기 1차 혼합물은 25℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비될 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 비정질 상(amorphous phase)은 고우시(gauche) 이성질체와 트랜스(trans) 이성질체가 혼합되어 구비되고, 상기 트랜스(trans) 이성질체는 18mol% 내지 25mol%로 포함될 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬염은 리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LithiumBis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI), 과염소산리튬(Lithiumperchlorate, $LiClO_4$), 질산리튬(Lithiumnitrate, $LiNO_3$), 육불화인산리튬(Lithiumhexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬비스옥살레이토붕산염(Lithiumis(oxalato)borate, LiBOB) 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithiumbis(fluorosulfonyl)amide, LiFSI) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 비닐모노머는 비닐에틸렌카보네이트(Vinylethylenecarbonate, VEC), 부틸아크릴레이트(Butylacrylate, BUA), 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-Hydroxyethylmethacrylate, HMA) 및 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylatetriacrylate, TRA) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 고체 전해질은 상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 이차전지용 고체 전해질 제조방법은 석시노나이트릴 및 리튬염을 혼합하여 열처리 및 냉각을 수행하는 1차 혼합물 형성단계; 상기 1차 혼합물에 비닐모노머, 아크릴가교제 및 개시제를 첨가하는 2차 혼합물 형성단계; 및 상기 2차 혼합물을 UV경화시켜 고체상을 형성하는 UV경화단계;를 포함한다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 혼합물 형성단계는 40℃ 내지 80℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 열처리한 후 상온으로 냉각시키는 과정을 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴 : 리튬염 = 3~2 : 2~2.5의 중량비로 혼합하여 형성될 수 있다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 혼합물에 대하여 상기 비닐모노머는 10wt% 내지 20wt%로 포함될 수 있다.

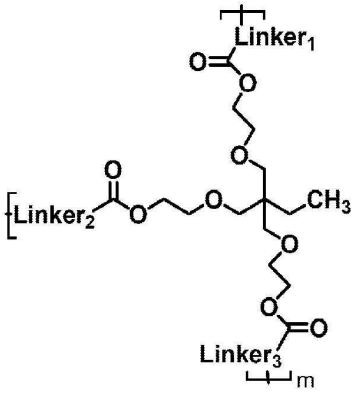
[0029] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염의 상호작용에 의하여 비가역적으로 상변이를 유도함으로써 형성된 비정질 상(amorphous phase)을 포함할 수 있다.

[0030] 일 실시예에 있어서, 상기 석시노나이트릴은 -30℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되고, 상기 1차 혼합물은 25℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비될 수 있다.

[0031] 일 실시예에 있어서, 상기 비정질 상(amorphous phase)은 고우시(gauche) 이성질체와 트랜스(trans) 이성질체가 혼합되어 구비되고, 상기 트랜스(trans) 이성질체는 18mol% 내지 25mol%로 포함될 수 있다.

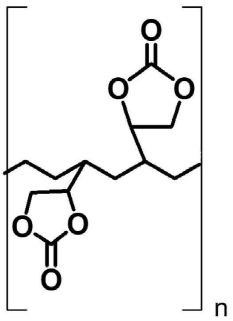
[0032] 일 실시예에 있어서, 상기 고체상은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] [화학식 2]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서, $Linker_1$, $Linker_2$ 및 $Linker_3$은 각각 독립적인 단일결합 또는 화학식 2이고, m은 1 내지 50의 자연수이고, n은 1 내지 50의 자연수이다.

[0038] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬염은 리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LithiumBis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI), 과염소산리튬(Lithiumperchlorate, $LiClO_4$), 질산리튬(Lithiumnitrate, $LiNO_3$), 육불화인산리튬(Lithiumhexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬비스옥살레이토붕산염(Lithiumis(oxalato)borate, LiBOB) 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithiumbis(fluorosulfonyl)amide, LiFSI) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 비닐모노머는 비닐에틸렌카보네이트(Vinylethylenecarbonate, VEC), 부틸아크릴레이트(Butylacrylate, BUA), 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-Hydroxyethylmethacrylate, HMA) 및 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylatetriacrylate, TRA) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 고체 전해질은 상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 이차전지용 고체 전해질 포함하는 이차전지는 양극; 상기 양극에 대향하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극사이에 고체 전해질이 구비될 수 있다.

[0042] 일 실시예에 있어서, 상기 고체 전해질은 상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0043] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명에 따르면, 리튬 이온의 이동도가 개선됨과 동시에 내부 용매의 잔량을 최소화함으로써, 전기화학적 안정성이 우수한 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명에 따르면, 원활한 리튬염의 해리 및 리튬 양이온의 이동성 증대를 통해 저온에서도 뛰어난 성능의 이온전도특성을 보이며 배터리의 구동환경의 고압에서 전기화학적으로도 안정한 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고체전해질의 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 DFT-D 시뮬레이션 분석 결과 모형이다,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 DFT-D 시뮬레이션 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 FT-IR 측정 결과 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 XRD 분석 결과 그래프이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 DSC 분석 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온전도도 측정 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 안정성(LSV) 측정 결과 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 Lithium transference number(LTN)의 측정 결과 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬의 stripping/plating을 평가 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 SEM 분석 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 XPS 분석 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재로 LFP을 조합하여 제조된 리튬 이온 배터리의 성능 분석 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재로 NCM811을 조합하여 제조된 리튬 이온 배터리의 성능 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0048] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다

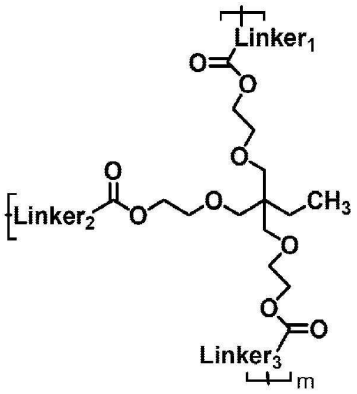
[0049] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

[0051] 통상, 리튬이온 전지의 에너지 밀도 향상을 위해 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬메탈 전지의 개발이 필요하다. 기존에 사용되어지는 인화성 액체전해질은 리튬 금속과의 반응성이 높아 불안정한 고체 전해질 중간상(SEI)를 형성할 뿐만 아니라 누수 및 화재의 위험성으로 안전성이 크게 떨어져 문제가 된다. 또한, 안정한 고체 전해질 중간상(SEI)의 형성은 셀 단락의 주요 원인인 리튬 덴드라이트(Dendrite) 억제에 중요한 역할을 한다.

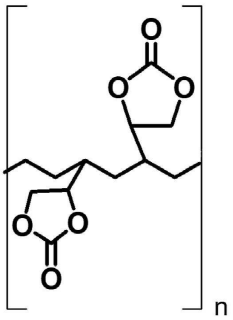
[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 고체상을 포함할 수 있다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 상기 화학식 1에서, $Linker_1$, $Linker_2$ 및 $Linker_3$은 각각 독립적인 단일결합 또는 화학식 2이고, m은 1 내지 50의 자연수이고, n은 1 내지 50의 자연수이다.

[0058] 상기 고체 전해질 100중량부를 기준으로 석시노나이트릴(Succinonitrile, SN) 40 내지 70중량부, 리튬염 30 내지 50중량부, 비닐모노머 10 내지 30중량부, 아크릴가교제 10 내지 30중량부 및 개시제 1 내지 5중량부를 포함한다.

[0059] 상기 석시노나이트릴(Succinonitrile, SN)은 약 58℃를 기점으로 크리스탈-플라스틱 상변이를 하는 것으로 알려져 있으며, 다이폴모먼트가 큰 시안그룹을 포함하여 균일한 자기장을 형성을 통하여 열역학적으로 안정함에 따라 리튬 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있다.

[0060] 상기 석시노나이트릴은 상기 리튬염과의 상호작용을 통한 복합체로 비정질 상(amorphous phase)을 유지할 수 있다. 또한, 일반적으로 전극 계면의 안정성, 이온전도도 출력의 증대를 위하여 사용될 수 있다.

[0061] 상기 석시노나이트릴이 40중량부 미만이면, 리튬 덴드라이트 성장을 억제하기에 충분하지 않고, 70중량부 초과이면 리튬 이온의 이동성을 저하시켜 문제가 될 수 있다. 구체적으로 상기 석시노나이트릴은 40중량부 내지 65중량부, 또는 50중량부 내지 65중량부, 또는 55중량부 내지 65중량부일 수 있다.

[0062] 상기 리튬염은 전술한 범위 내로 포함됨으로써, 리튬 이온의 이온전도도를 향상시킬 수 있다.

[0063] 상기 리튬염은 리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드 (LithiumBis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI), 과염소산리튬(Lithiumperchlorate, $LiClO_4$), 질산리튬(Lithiumnitrate, $LiNO_3$), 육불화인산리튬(Lithiumhexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬비스옥살레이토붕산염(Lithiumis(oxalato)borate, LiBOB) 및 리튬

비스플루오로설포닐이미드(Lithiumbis(fluorosulfonyl)amide, LiFSI) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 상기 비닐모노머는 비닐에틸렌카보네이트(Vinylethylenecarbonate, VEC), 부틸아크릴레이트(Butylacrylate, BUA), 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-Hydroxyethylmethacrylate, HMA) 및 트리메틸올프로판에톡실레이트트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylatetriacrylate, TRA) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0065] 상기 비닐모노머가 10중량부 미만이면 상기 고체 전해질 내에서 리튬 양이온의 이동성이 저하되어 문제가 되고, 30중량부 초과이면 고체 전해질의 플렉서블한 성능이 저하되어 문제가 될 수 있다. 구체적으로, 상기 비닐모노머는 10중량부 내지 25중량부, 또는 15중량부 내지 25중량부일 수 있다.

[0066] 상기 비닐에틸렌카보네이트(VEC)는 중합이 가능한 비닐기를 함유하고 있는 5각형의 싸이클릭 카보네이트로 가교체를 형성하는데 있어서 용이하며, 중합 이후 댕글링(dangling)된 상기 사이클릭 카보네이트는 고분자 본체의 분절운동의 영향을 적게 받게되어 C=O 그룹 및 C-O 그룹 간의 상호작용을 통하여 리튬 양이온을 전도하여 저온에서도 리튬 양이온이 용이하게 이동할 수 있도록 한다.

[0067] 상기 아크릴가교제는 트리메틸올프로판에톡실레이트트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylatetriacrylate, TRA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethyleneglycoldiacrylate, PEGDA), 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Polyethyleneglycoldimethacrylate, PEGDMA), 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트(Polypropyleneglycoldiacrylate, PPGDA), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(Diethyleneglycoldiacrylate, DEGDA), 글리시딜메타크릴레이트(Glycidylmethacrylate, GMA), 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Diethyleneglycoldimethacrylate, DEGDMA), 디프로필렌글리콜디아크릴레이트(Dipropyleneglycoldiacrylate, DPGDA), 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Triethyleneglycoldimethacrylate, TEGDMA), 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트(Tripropyleneglycoldiacrylate, TPGDA), 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트(Tetraethyleneglycoldiacrylate, TTEGDA) 및 부탄다이올디아크릴레이트(1,4-Butanedioldiacrylate) 등의 디아크릴레이트계열 화합물을 사용할 수 있다.

[0068] 상기 아크릴가교제가 10중량부 미만이면 상기 고체전해질 내에서 가교결합이 느슨해져 결합력에 문제가 되고, 30중량부 초과이면 상기 가교결합이 강하게 형성되어 고체 전해질의 물성에 문제가 될 수 있다. 구체적으로, 상기 아크릴가교제는 10중량부 내지 25중량부, 또는 15중량부 내지 25중량부일 수 있다.

[0069] 상기 개시제는 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(Hydroxycyclohexyl PhenylKetone), 벤조일퍼옥사이드(benzoylperoxide), m-톨루오일퍼옥사이드(m-toluoylperoxide), 이소부틸퍼옥사이드(Isobutyrylperoxid), 디이소프로필퍼옥시디카보네이트(Diisopropylperoxydicarbonate), 디메톡시이소프로필퍼옥시디카보네이트(Dimethoxyisopropylperoxydicarbonate) 및 디에톡시퍼옥시디카보네이트(Diethoxyperoxydicarbonate) 중 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0070] 상기 개시제가 1중량부 미만이면 UV경화가 제대로 이루어지지 않아 문제가 될 수 있고, 5중량부 초과이면 UV경화 이후 미반응 개시제가 남아있을 수 있는 문제를 야기할 수 있다. 구체적으로, 상기 개시제는 1중량부 내지 4중량부, 또는 1중량부 내지 3중량부일 수 있다.

[0071] 상기 고체 전해질은 상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염을 혼합하고 열처리하여 1차 혼합물을 구비시킨 후, 상기 1차 혼합물은 상온에서 상기 비닐모노머, 상기 아크릴가교제 및 상기 개시제를 첨가하여 2차 혼합물로 제조될 수 있다.

[0072] 상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴 및 상기 리튬염의 상호작용에 의하여 비가역적으로 상변이를 유도함으로써 형성된 비정질 상(amorphous phase)을 포함할 수 있다.

[0073] 상기 열처리는 40℃ 내지 80℃ 사이의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 수행되어 상기 1차 혼합물은 액체상으로 구비될 수 있고, 상기 액체상의 1차 혼합물은 상온으로 냉각되어 비정질 상(amorphous phase)으로 상변이가 될 수 있다.

[0074] 상기 비정질 상(amorphous phase)을 포함하는 1차 혼합물에 상기 비닐모노머, 상기 아크릴가교제 및 상기 개시제를 첨가하여 2차 혼합물로 제조될 수 있고, 상기 2차 혼합물을 UV경화시켜 비정질 상의 고체 전해질으로 형성되는 것을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 1차 혼합물은 상기 석시노나이트릴 : 상기 리튬염 = 3~2 : 2~2.5의 중량비로 혼합하여 형성될 수 있다.

[0076] 상기 1차 혼합물에 대하여 상기 비닐모노머는 10wt% 내지 20wt%로 포함될 수 있다.

[0077] 상기 비닐모노머가 상기 1차 혼합물에 대하여 10wt% 미만이면 상기 고체 전해질 내에서 리튬 양이온의 이동성이 저하되어 문제가 되고, 20wt% 초과이면 고체 전해질의 플렉서블한 성능이 저하되어 문제가 될 수 있다.

[0078] 상기 석시노나이트릴은 -30℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비되고, 상기 1차 혼합물은 25℃ 내지 60℃에서 비정질 상(amorphous phase)으로 구비될 수 있다.

[0079] 상기 비정질 상(amorphous phase)은 고우시(gauche) 이성질체와 트랜스(trans) 이성질체가 혼합되어 구비되고, 상기 트랜스(trans) 이성질체는 18mol% 내지 25mol%로 포함될 수 있다.

[0080] 상기 고체 전해질은 상온에서 이온전도도는 1.0~3.0mS/cm, 리튬 양이온 운반율은 0.7~1.0 및 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.0~5.3V인 것을 포함할 수 있다.

[0081] 상기 이온전도도가 1.0mS/cm 미만일 경우에는 상기 석시노나이트릴의 응집에 의한 결정거동에 영향을 미치지 못하여 상기 석시노나이트릴과 상기 비닐 모노머 간의 결합에너지가 약해지는 문제점이 발생할 수 있고, 3.0mS/cm 초과일 경우에는 상기 석시노나이트릴과 상기 비닐 모노머 간의 결합에너지가 과도하게 강해져 상기 석시노나이트릴의 응집력이 높아져 플라스틱한 고체상이 형성될 수 있다. 구체적으로 상기 이온전도도는 1.5 내지 3.0mS/cm 또는 2.0 내지 2.8mS/cm인 것이 바람직하다.

[0082] 상기 리튬 양이온 운반율이 0.7미만일 경우에는 상기 석시노나이트릴과 상기 비닐 모노머 간의 결합에너지가 약하게 형성되어 비정질 상의 고체 전해질의 형성이 원만하게 이루어지지 않은 상태로 이온전도도가 낮아 양이온 운반율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있고, 1.0 초과일 경우에는 상기 석시노나이트릴과 상기 비닐 모노머 간의 결합에너지가 강하게 형성되어 결정질 상으로 형성되므로 리튬 이온의 이동성이 저하될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 양이온 운반율은 0.7 내지 0.9 또는 0.7 내지 0.8인 것이 바람직하다.

[0083] 상기 LSV(Linear sweep voltammetry)는 작업 전극의 전위를 초기전위부터 최종전위까지 양(+)방향 또는 음(-)의 방향으로 일정한 속도로 주사(sweep)하여 특정 전위에서 산화, 또는 환원이 일어나는 지를 확인하는 방법으로, 이후, 가해진 전압에 따른 전류값을 시간에 따라 측정하여 나타난 값을 포함한다.

[0084] 상기 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값이 5.3V 초과일 경우에는 불안정성이 높아져 전지 내부 압력을 증가시켜 누수, 외현변형, 폭발 및 화재의 위험성이 증가할 수 있다. 구체적으로 상기 양극 LSV(Linear sweep voltammetry) 값은 5.1 내지 5.3V 또는 5.2V인 것이 바람직하다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 고체 전해질의 제조방법은 석시노나이트릴 및 리튬염을 혼합하여 열처리 및 냉각을 수행하는 1차 혼합물 형성단계; 상기 1차 혼합물에 비닐모노머, 아크릴가교제 및 개시제를 첨가하는 2차 혼합물 형성단계; 및 상기 2차 혼합물을 UV경화시켜 고체상의 고체 전해질을 형성하는 UV경화단계를 포함한다.

[0087] 상기 UV경화단계의 UV램프의 파장은 300~400nm을 포함할 수 있다. 구체적으로 UV램프의 파장은 365nm인 것이 바람직하다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 고체 전해질의 제조방법을 포함하는 리튬이차전지는 양극; 상기 양극에 대향하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극사이에 고체 전해질이 구비된다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 고체 전해질의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 사용되는 상기 고체전해질의 각 구성성분 및 수치범위는 본 발명의 일 실시예에 따라 상기에 설명한 고체전해질과 구성성분 및 수치범위와 동일하기 때문에 이에 대한 자세한 내용은 생략한다.

[0092] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0094] **(실험 예 1) DFT-D(Dispersion-corrected density functional theory) 시뮬레이션 분석**

[0095] 석시노나이트릴(SN)과 비닐모노머 간의 결합에너지를 분석하여 계산된 결합에너지의 값을 하기의 표 1에 나타내었다. 상기 결합에너지 시뮬레이션 분석에 사용된 기기는 Material Studio(BIOVIA)의 Dmol3 모듈과 함께 GGA-PBE, DNP3.5를 사용하였다.

[0096] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 석시노나이트릴(SN)과 비닐모노머 간의 상호작용의 DFT-D 시뮬레이션 분석 결과 모형이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 석시노나이트릴(SN)과 비닐모노머 간의 상호작용에 의한 결합에너지의 DFT-D 시뮬레이션 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

표 1

[0097]

비닐 모노머 종류	SN_{gauche}(eV)	SN_{trans}(eV)
VEC	-0.438	-0.488
BUA	-0.191	-0.252
HMA	-0.169	-0.232
TRA	-0.075	-0.158

[0098] 상기 표 1, 도2 및 도 3을 살펴보면, 본 발명은 상기 DFT-D실험을 통하여 석시노나이트릴(SN)간의 상호작용보다 실제로 석시노나이트릴(SN)과 비닐모노머 간의 상호작용이 일어남을 알 수 있었으며, 이 결과가 석시노나이트릴(SN)간의 응집에 의한 결정거동에 어떠한 영향을 미치는지 비닐모노머를 통제하여 여러가지 실험을 진행하기로 하였다.

[0100] **(실시 예 1) 본 발명의 이차전지용 고체 전해질의 제조방법에 의하여 제조된 리튬이차전지**

[0101] 석시노나이트릴(SN, 99%), 비닐에틸렌카보네이트(VEC, 99%), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(TRA, 평균 M_n = 428), 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(PI184, 99%) 및 리튬비스트리플루오로 메탄설포닐이미드(LiTFSI, 99.95%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입한 것을 사용하였고, 모든 화학물질은 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하였다.

[0102] 모든 제조공정은 아르곤(Ar) 가스가 채워진 글러브박스(H_2O < 0.1ppm) 내에서 진행되었다.

[0103] 석시노나이트릴(SN) 600mg에 리튬비스트리플루오로 메탄설포닐이미드(LiTFSI) 400mg을 균일하게 혼합하여 60℃ 온도에서 2시간동안 가열한 후 상온으로 냉각시켜 1차 혼합물을 얻었다. 여기에서, 리튬비스트리플루오로 메탄설포닐이미드(LiTFSI)는 사용 전 진공 하에서 150° C에서 6시간 동안 건조된 것을 사용하였다.

[0104] 상기 1차 혼합물 1000mg에 비닐모노머로 사용된 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 200mg를 첨가하고, 트리메틸올프로판에톡실레이트 트리아크릴레이트(TRA) 200mg 및 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(PI184) 20mg을 첨가한 후 균일하게 섞어 2차 혼합물인 고체 전해질을 얻었다.

[0105] 그 이후, 상기 고체 전해질을 전극(SS, Li)에 직접 도포 하여(in-situ) 365nm 파장에서 10분동안 UV경화하였다.

[0106] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 고체전해질의 사진이다. 도 1을 참고하면, 상기 본 발명의 이차전지용 고체 전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체 전해질은 미반응 모노너 없이 중합이 잘 된 것으로 판단되었다.

[0108] **(비교 예 1)**

[0109] 상기 실시예 1에서 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 대신 비닐모노머로 부틸아크릴레이트(BUA)를 사용하였고, 나머지 공정은 동일하게 진행되었다. 여기에서, 상기 부틸아크릴레이트(BUA)는 경기도에 위치한 삼전순약공업(주)에서 구입하여 사용하였고, 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하였다.

[0111] **(비교 예 2)**

[0112] 상기 실시예 1에서 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 대신 비닐모노머로 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HMA)를 사용

하였고, 나머지 공정은 동일하게 진행되었다. 여기에서, 상기 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HMA)는 경기도에 위치한 삼전순약공업(주)에서 구입하여 사용하였고, 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하였다.

[0114] **(비교 예 3)**

[0115] 상기 실시예 1에서 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 대신 비닐모노머로 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(TRA)를 사용하였고, 나머지 공정은 동일하게 진행되었다. 여기에서, 상기 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(TRA)는 Sigma-Aldrich사에서 구입한 것을 사용하였고, 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하였다.

[0117] **(실험 예 2) FT-IR 분석**

[0118] 상기 실시 예 1에서 합성한 전해질의 중합이 완전히 이루어 졌는지 Cary 630(Agilent) FT-IR 분광계 이용하여 4cm^{-1}의 해상도로 32회 스캔하여 기록하는 방식으로 분석하였다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 FT-IR 측정 결과 그래프이다.

[0119] 도 4를 참고하면, 상기 비닐 모노머들의 이중결합에 해당하는 1650cm^{-1}, 1636cm^{-1} 부근의 peak들이 소실된 것을 보아 완전한 중합이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

[0121] **(실험 예 3) XRD 분석**

[0122] 상기 실험 예 1에서 실시한 DFT-D실험을 통하여 차이를 확인한 결합에너지들이 실제로 실시 예 1과 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의하여 제조된 고체전해질이 석시노나이트릴(SN)간의 응집에 의한 결정특성에 어떠한 차이를 발생시키는지를 확인하고자 XRD 분석 실험을 하였다. XRD 측정은 X-Pert PRO에서 Cu-Kα radiation(λ=0.154 nm)을 이용하여 0.2° /min의 조건으로 측정하였다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 XRD 분석 결과 그래프이다.

[0123] 상기 도 5를 참고하면, 상기 표 1의 실험 결과에 따른 결합에너지의 세기가 강한 순서(VEC>BUA>HMA>TRA)대로 석시노나이트릴(SN)의 고유한 Peak인 (0 1 1), (0 0 2)의 peak가 소실된 것을 확인할 수 있었고, 이에 따라 결합에너지의 세기가 강한 순서대로 석시노나이트릴(SN)과의 상호작용 강도가 높은 것을 알 수 있었다.

[0125] **(실험 예 4) DSC 분석**

[0126] 상기 실험 예 1에서 실시한 DFT-D실험을 통하여 차이를 확인한 결합에너지들이 실제로 실시 예 1과 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의하여 제조된 고체전해질이 석시노나이트릴(SN)간의 응집에 의한 결정특성에 의하여 열적거동에 대하여 어떠한 차이를 발생시키는지를 확인하고자 DSC 분석 실험을 하였다. DSC 분석 실험은 질소 흐름 하 -60℃ 내지 -70℃사이 온도에서 10℃/min의 속도 조건으로 알루미늄팬을 사용하여 두 번의 사이클로 분석하였다. 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 DSC 분석 결과 그래프이다.

[0127] 상기 도 6을 참고하면, 상기 표 1의 실험 결과에 따른 결합에너지의 세기가 강한 순서(VEC>BUA>HMA>TRA)대로 석시노나이트릴(SN)의 고유한 Peak[T_{pc}, T_m]들의 변화가 관측한 결과, T_m의 하강순서가 상기 결합에너지가 강한 순서와 동일하게 나타났으며, 비닐모노머로 VEC를 사용한 경우 가장 강한 결합에너지로 인하여 T_{pc}와 T_m의 peak가 모두 소실됨에 따라 상온에서는 완전한 비정질 상(amorphous phase)을 나타냄을 알 수 있었다.

[0129] **(실험 예 5) 이온전도도 측정**

[0130] 상기 실시 예 1 및 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의해 제조된 고체 전해질에 대하여 전기화학 임피던스 측정법(Electrochemical impedance spectroscopy(EIS))을 이용하여 이온전도도를 하기의 수학식 1을 통하여 계산하였다. 1Hz의 주파수 영역에서 10mV의 진폭(amplitude)의 교류를 이용하였고, 측정 시 스테인리스스틸(stainless steel, SS)을 이용하여 대칭셀(SS/SPE/SS)형태의 셀을 사용하였으며 Ivium n-Stat electrochmical analyzer 장

비로 CR2032 코인셀의 임피던스를 측정하여 임피던스 궤적의 반원이나 직선이 실수측과 만나는 교점으로부터 벌크 전해질의 저항을 구하고 샘플의 넓이와 두께로부터 고체 전해질 막의 이온전도도를 계산하였다.

[0131] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온전도도 측정 결과 그래프(NyquistPlot)이다. 상기 실시 예 1 및 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의해 제조된 고체 전해질의 이온전도도를 하기의 수학식 1을 통해 계산하여 하기의 표 2에 나타내었다.

수학식 1

[0132] $$\sigma = \frac{1}{R}\frac{t}{A}$$

[0133] σ: 이온전도도(S/cm)

[0134] R: 임피던스 궤적과 실수축과의 교점

[0135] A: 고체 고분자 전해질막의 넓이

[0136] t: 고체 고분자 전해질막의 두께

표 2

[0137]

	혼합비(중량 %)				이온전도도 (mS/cm at 25℃)
	SN	LiTFSI	비닐모노머	TRA	
실시 예 1	42.9	28.6	14.3	14.2	2.6
비교 예 1	42.9	28.6	14.3	14.2	0.45
비교 예 2	42.9	28.6	14.3	14.2	0.19
비교 예 3	42.9	28.6	14.3	14.2	0.09

[0138] 상기 도 7 및 표 2를 참고하면, 상기 실험 예 4의 결과인 T_m의 하강순서(VEC>BUA>HMA>TRA)와 상온에서의 이온전도도가 높은 순서 (VEC>BUA>HMA>TRA)가 일치하는 것으로 나타났고, 이에 따라 실험 예 1에 따른 결합에너지가 강한 순서와도 일치함을 알 수 있었다. 따라서, 상기 결합에너지의 순서가 석시노나이트릴(SN)의 응집에 의한 결정거동에 영향을 미치며 이온전도도에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

[0140] **(실험 예 6) 전기화학적 안정성(LSV) 측정**

[0141] 상기 실시 예 1 및 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의해 제조된 고체 전해질에 대하여 전기화학적 안정성 측정은 SUS를 측정전극으로 하고, 리튬 금속을 대전극으로 하여 이들 전극 사이에 제조된 전해질 막을 삽입하여 코인셀을 제조하였으며, 10mV/s의 스캔율로 하여 6V까지 선형주사 전압전류법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 통하여 전기화학적 측정을 하였다.

[0142] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 안정성 측정 결과 그래프이다. 실시 예 1 및 비교 예 1 내지 비교예 3에 의해 제조된 고체전해질의 LSV의 결과값을 하기의 표 3에 나타내었다.

표 3

[0143]

	혼합비(중량 %)				전기화학적 안정성(V)
	SN	LiTFSI	비닐모노머	TRA	
실시 예 1	42.9	28.6	14.3	14.2	5.2
비교 예 1	42.9	28.6	14.3	14.2	5.1
비교 예 2	42.9	28.6	14.3	14.2	5.1
비교 예 3	42.9	28.6	14.3	14.2	5.1

[0144] 상기 도 8 및 표 3을 참고하면, 상기 전기화학적 안정성을 측정한 결과는 비닐 모노머로 비닐에틸렌카보네이트(VEC)를 사용한 실시 예 1의 값이 가장 높은 것으로 나타났지만 상대적으로 유사한 값을 나타내었으며, 이는 석

시노나이트릴(SN) 자체의 우수한 산화안정성에 기인하는 것을 확인할 수 있었다.

[0146] **(실험 예 7) Lithium transference number(LTN) 측정**

[0147] 상기 실시 예 1 및 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의해 제조된 고체 전해질에 대하여 Lithium cation의 이동도를 측정하였다. Ivium n-Stat electrochemical analyzer 장비를 이용하여 측정하였고, 10mV의 전압을 가하였다. 측정 시 리튬 금속 디스크의 사이에 상기 고체 전해질을 배치하여 대칭셀(Li/고체 전해질/Li)형태의 셀을 사용하였다.

[0148] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 Lithium transference number(LTN)의 측정 결과 그래프이다. 상기 실시 예 1 및 비교 예 1 내지 비교 예 3에 의해 제조된 고체전해질의 LTN은 하기의 수학식 2에 의해 계산하여 하기의 표 4에 나타내었다.

수학식 2

[0149] $$LTN=Iss(V-I_0R_0)/I_0(V-IssRss)$$

[0150] I_0 : 초기 전류

[0151] I_{ss} : Polarization후 전류

[0152] R_0 : Polarization전 저항

[0153] R_{ss} : Polarization후 저항

표 4

[0154]

	혼합비(중량 %)				LTN
	SN	LiTFSI	비닐모노머	TRA	
실시 예 1	42.9	28.6	14.3	14.2	0.79
비교 예 1	42.9	28.6	14.3	14.2	0.54
비교 예 2	42.9	28.6	14.3	14.2	0.43
비교 예 3	42.9	28.6	14.3	14.2	0.30

[0155] 상기 도 9를 참고하면, 상기 Lithium transference number(LTN)의 측정 결과 상기 실험 예 5의 결과인 이온전도도가 높은 순서(VEC>BUA>HMA>TRA) 즉, 결정도가 낮은 순서대로 LTN의 결과 값이 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 상(amorphous phase)이 클수록(결정질 상이 작을수록) 리튬 이온이 원활하게 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

[0157] **(실험 예 8) 리튬 stripping/plating 특성**

[0158] 상기 실시 예 1 및 비교 예 3으로 제조된 고체 전해질에 대해 가장 강한 결합에너지와 가장 약한 결합에너지를 보이는 모노머로 제작된 VEC_X-link_3SN2Li(실시 예 1)와 TRA_X-link_3SN2Li(비교 예 3)로 리튬의 stripping/plating을 평가하였다. Ivium n-Stat electrochemical analyzer 장비로 0.2mA/cm2의 조건하에서 Li/SPE/Li 대칭 셀을 사용하여 측정하였다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬의 stripping/plating을 평가 그래프이다.

[0159] 상기 도 10을 참고하면, 상기 실시 예 1에 의해 제조된 고체 전해질의 결과는 석시노나이트릴(SN)과 결합에너지가 가장 강하여 상호작용이 형성되었을 때의 석시노나이트릴(SN)의 결정형성거동을 가장 잘 억제하여 상대적으로 우수한 사이클(600h) 특성을 나타내며, 원활한 이온 전도가 이루어짐을 확인할 수 있었다. 반면, 비교 예 3에 의해 제조된 고체전해질의 결과는 약 100h 전후로 전압값의 변동이 크게 나타남에 따라 이는 dendrite의 형성으로 인해 셀이 불안정한 것임을 알 수 있었다.

[0161] **(실험 예 9) SEM 분석**

[0162] 상기 실험 예 8에서 분석한 셀 사이클에서 100h의 시간이 경과했을 때 셀을 분해하여 리튬 전극의 표면을 SEM(VEGA3 SBH)으로 측정하여 관찰하였다. 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 SEM 분석 사진이다.

[0163] 상기 도 11을 참고하면, 상기 실시 예 1에 의하여 제조된 고체전해질의 SEM 측정 결과 100h에서 덴드라이트(dendrite) 형성이 되지 않고 부드럽고 밀집된 표면을 보이는 반면, 상기 비교 예 3에 의하여 제조된 고체 전해질의 SEM 측정 결과 100h에서 상당히 많은 덴드라이트(dendrite)가 형성되었음을 관측할 수 있었다. 이를 통하여, 상대적으로 강한 결합에너지를 가지는 실시 예 1의 비닐 모노머인 비닐에틸렌카보네이트(VEC)가 석시노나이트릴(SN)이 리튬 전극과 직접적으로 접촉하는 것을 저해하여 부반응을 억제하는 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

[0165] **(실험 예 10) XPS 분석**

[0166] 상기 실험 예 8에서 분석한 셀 사이클에서 100h의 시간이 경과했을 때 셀을 분해하여 리튬 전극의 XPS분석을 통하여 형성된 고체 전해질 중간상(SEI)을 분석하였다. 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 XPS 분석 그래프이다.

[0167] 상기 도 12를 참고하면, 이온전도성 및 안정성이 뛰어난 LiF, Li_3N 및 Li_2CO_3와 같은 원소를 확인할 수 있었다.

[0169] **(실험 예 11) 리튬 이온 배터리 성능 분석**

[0170] 가장 우수한 이온전도특성을 보이는 상기 실시 예 1(VEC_X-link_3SN2Li)에 의하여 제조된 고체전해질을 이용한 리튬 이온 배터리 성능 분석을 위하여 다양한 cathode(LFP, NCM811)를 조합하여 리튬 금속 전지를 구동 가능성을 평가하였다. 여기에서, 양극 활물질은 LFP(MTI Corporation)와 NCM811(POSCO Chemical)을 사용하였다. 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재로 LFP을 조합하여 제조된 리튬 이온 배터리의 성능 분석 그래프이고, 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재로 NCM811을 조합하여 제조된 리튬 이온 배터리의 성능 분석 그래프이다.

[0171] 상기 도 13 및 도 14를 참고하면, 상기 실시 예 1로 제조된 고체전해질을 이용하며 각각 양극재로 LFP, NCM811을 적용하여 리튬 이온 배터리로써의 구동 가능성을 평가한 결과 셀 사이클이 반복됨에 따라 에너지밀도가 일정하며, 일정 전압에서 이온전도도가 우수하여 리튬 금속전지에 적용 가능함을 확인하였다.

[0173] 이에 따라, 본 발명의 이차전지용 고체전해질의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지는 저온에서도 이온전도도가 우수하면서도 높은 양이온 운반율 및 전기화학적 안정성이 우수한 이차전지용 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

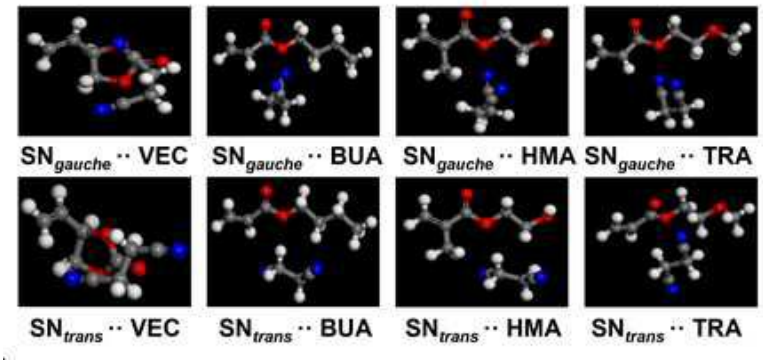
[0175] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

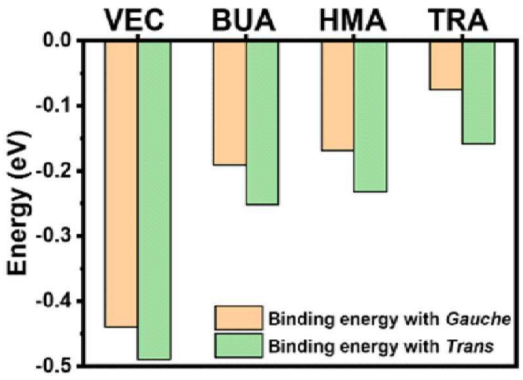
도면1



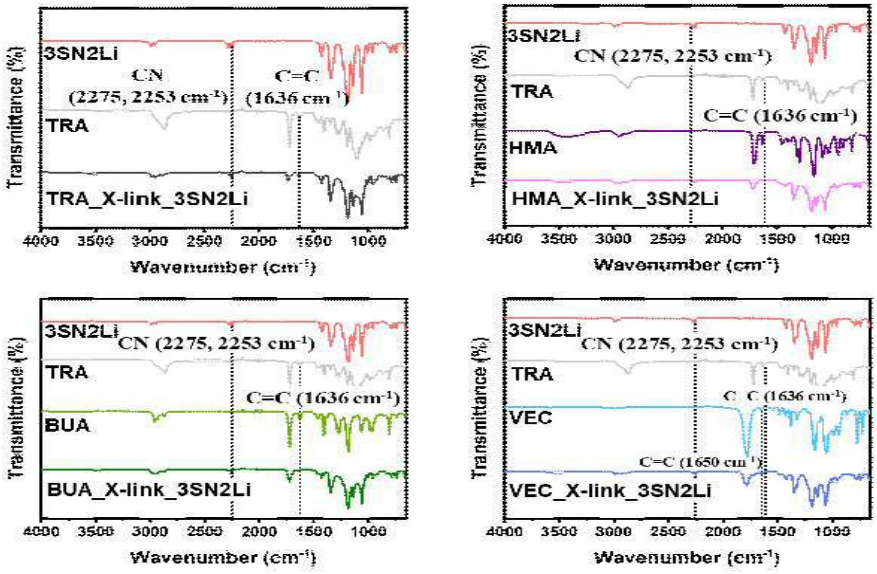
도면2



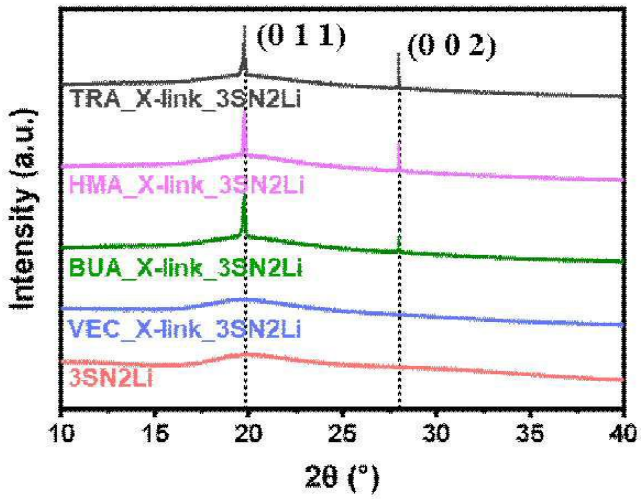
도면3



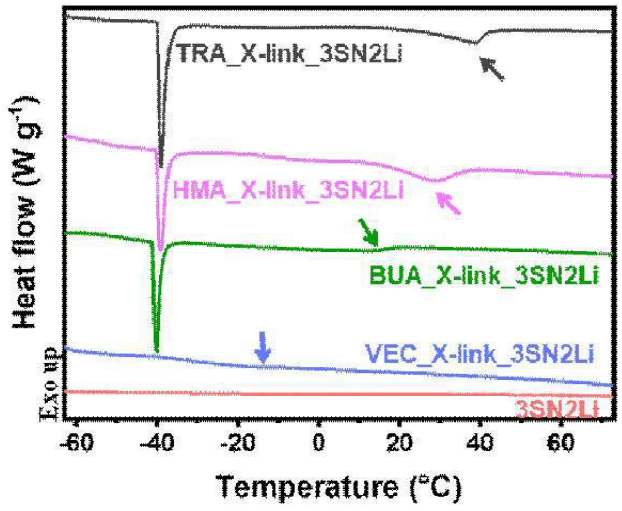
도면4


3SN2Li
CN
(2275, 2253 cm⁻¹)
C=C
(1636 cm⁻¹)
TRA
TRA_X-link_3SN2Li
Transmittance (%)
Wavenumber (cm⁻¹)
HMA
HMA_X-link_3SN2Li
BUA
BUA_X-link_3SN2Li
VEC
VEC_X-link_3SN2Li
C=C (1650 cm⁻¹)

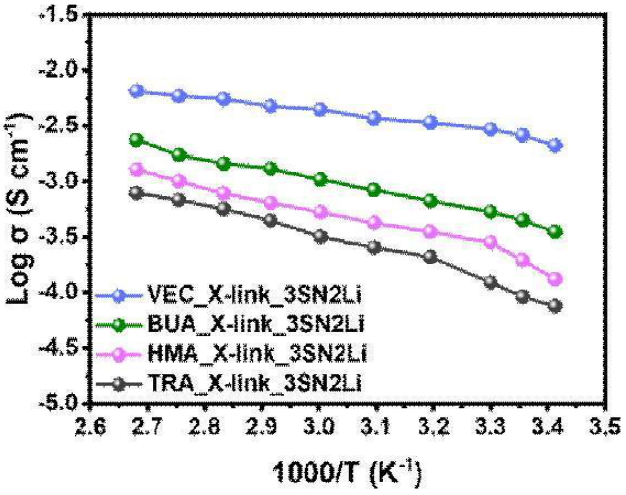
도면5


(0 1 1)
(0 0 2)
TRA_X-link_3SN2Li
HMA_X-link_3SN2Li
BUA_X-link_3SN2Li
VEC_X-link_3SN2Li
3SN2Li
Intensity (a.u.)
2θ (°)

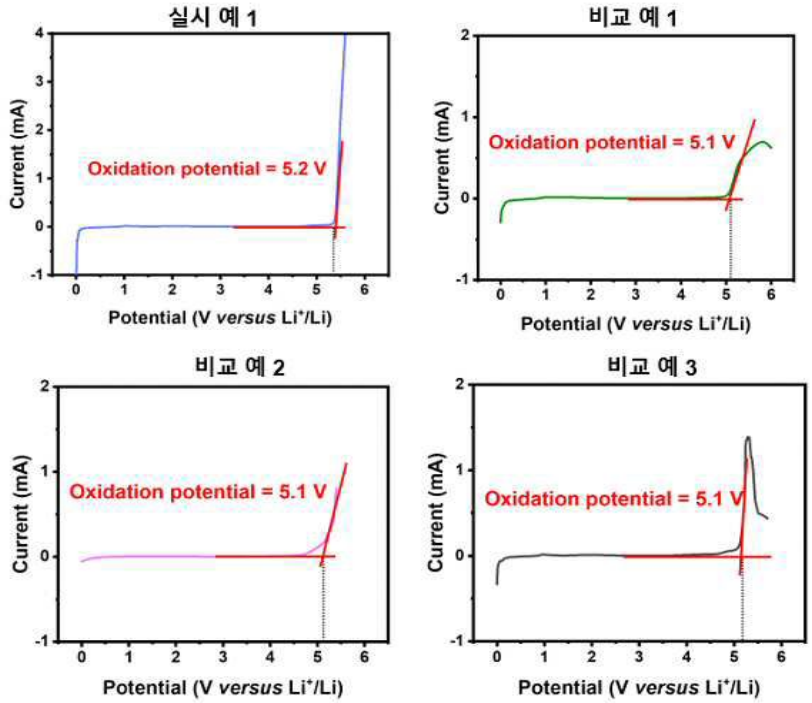
도면6


TRA_X-link_3SN2Li
HMA_X-link_3SN2Li
BUA_X-link_3SN2Li
VEC_X-link_3SN2Li
3SN2Li
Heat flow (W g⁻¹)
Exo up
Temperature (°C)

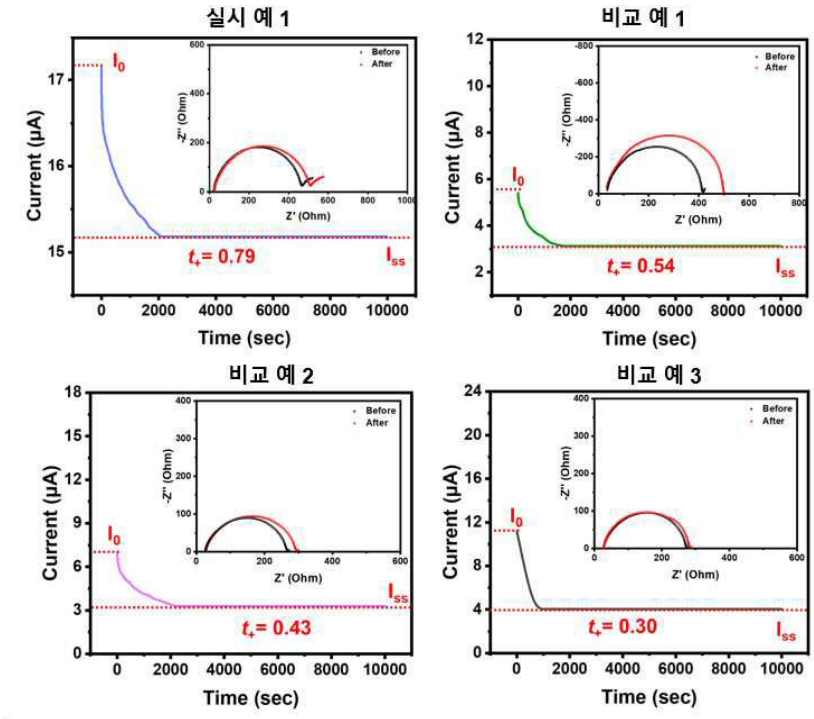
도면7


Log σ (S cm-1)
1000/T (K-1)
VEC_X-link_3SN2Li
BUA_X-link_3SN2Li
HMA_X-link_3SN2Li
TRA_X-link_3SN2Li

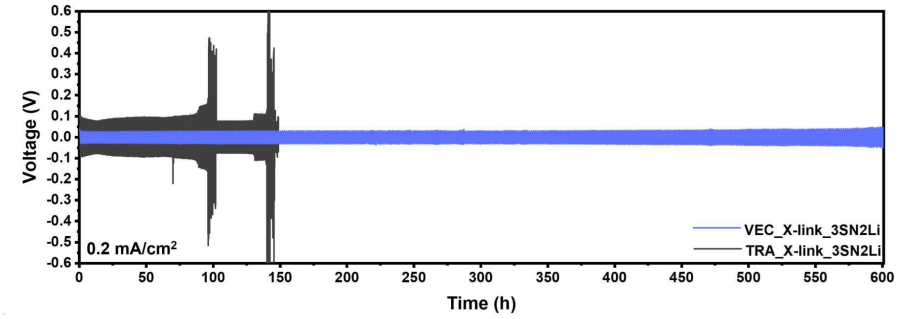
도면8


실시 예 1
Oxidation potential = 5.2 V
비교 예 1
Oxidation potential = 5.1 V
비교 예 2
Oxidation potential = 5.1 V
비교 예 3
Oxidation potential = 5.1 V
Current (mA)
Potential (V versus Li+/Li)

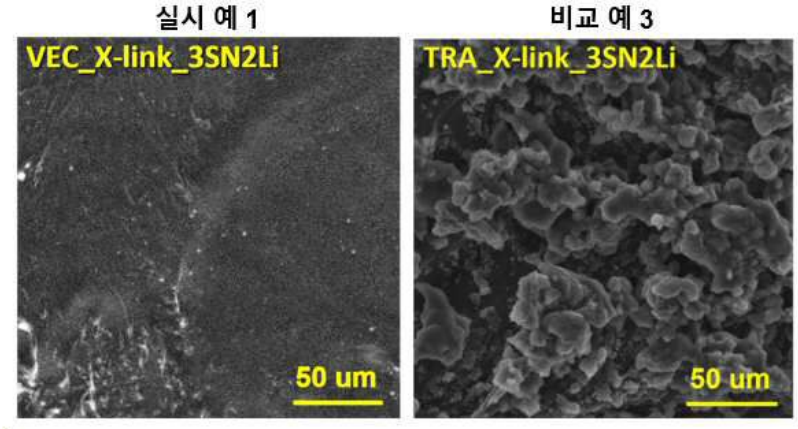
도면9



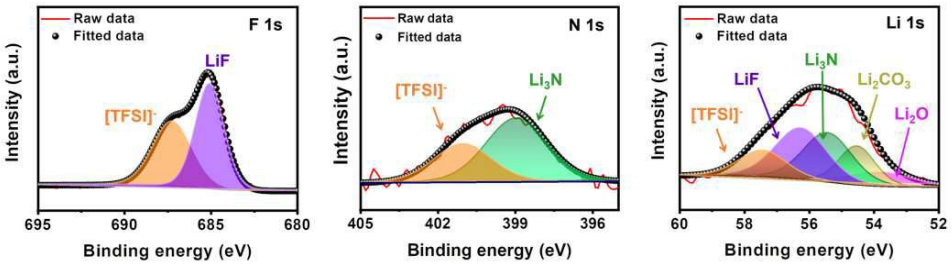
도면10



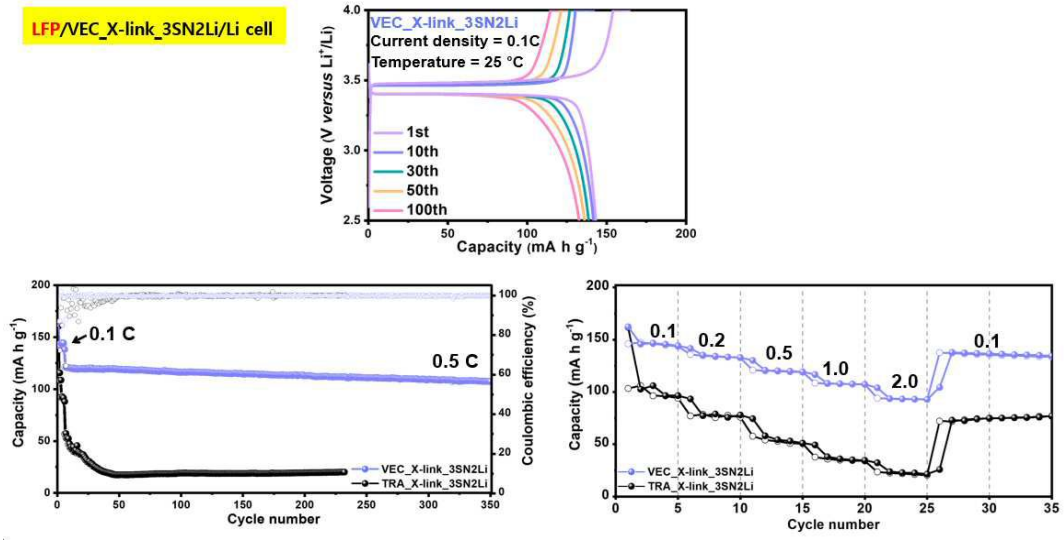
도면11



도면12



도면13



도면14

