



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0090887  
(43) 공개일자 2017년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/056 (2010.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 10/0565 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0011830  
(22) 출원일자 2016년01월29일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
삼성에스디아이 주식회사  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
한양대학교 산학협력단  
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대  
학교내)

(72) 발명자  
김덕현  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
유희은  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
리엔목특허법인

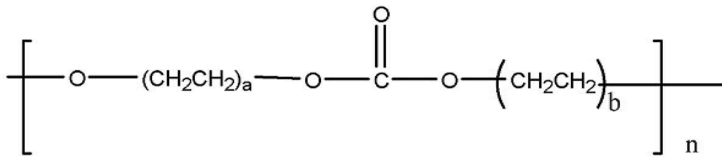
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함한 리튬이차전지

(57) 요약

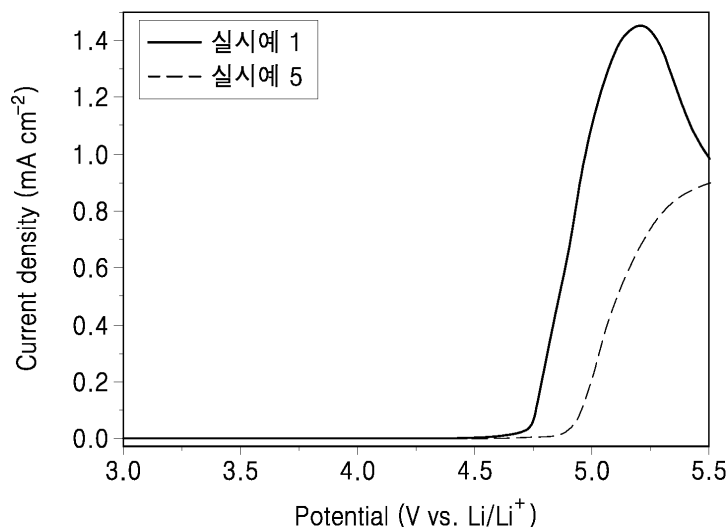
하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지가 개시된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1중, a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, n은 1 내지 1000이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

*H01M 10/056* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**권태리**

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

**배태현**

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

**차시영**

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

**이민주**

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

**권일경**

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

**신우철**

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

**김동원**

서울특별시 광진구 아차산로 549, 1013동 1003호  
(광장동, 현대파크빌아파트)

**정윤채**

서울특별시 성북구 정릉로21길 21, 102동 707호 (정릉동, 정릉성원아파트)

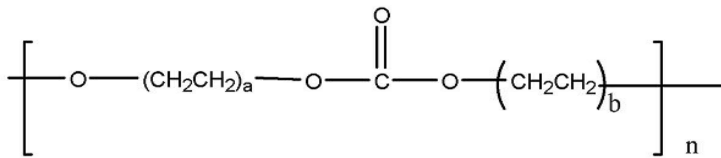
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1중, a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, n은 1 내지 1000이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

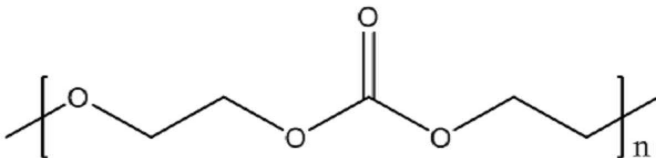
상기 고분자의 중량 평균 분자량이 2,000 g/mol 이상인 리튬이차전지용 고분자 전해질.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 고분자가 하기 화학식 2로 표시되는 고분자인 리튬이차전지용 고분자 전해질:

[화학식 2]



상기 화학식 2 중 n은 1 내지 1000이다.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 고분자의 함량이 고분자 전해질 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 99 중량부인 리튬금속전지.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질이 리튬염을 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 리튬염이 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiN(C<sub>x</sub>F<sub>2x+1</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>y</sub>F<sub>2y+1</sub>SO<sub>2</sub>)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiF, LiBr, LiCl, LiOH, LiI, LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(리튬 비스옥살

레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB),  $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)$  ( $p$ 와  $q$ 는 서로 다르며,  $p$  및  $q$ 는 서로 독립적으로 1 내지 20의 정수),  $\text{LiN}((\text{SO}_2)_2\text{C}_p\text{F}_{2p})$  ( $p$ 는 1 내지 10의 정수),  $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$  ( $p$ 는 1 내지 10의 정수) 및  $\text{LiN}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{SO}_2)(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$  ( $p$ 는 1 내지 10의 정수)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 리튬이차전지용 고분자 전해질.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질이 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자를 더 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 무기 입자는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3(\text{PLZT})(0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1)$ ,  $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ , 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 및  $\text{BaTiO}_3$ 로부터 선택된 하나 이상인 리튬이차전지용 고분자 전해질.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 무기입자 또는 이온 전도성 무기 입자의 함량은 고분자 전해질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 40 중량부인 리튬이차전지용 고분자 전해질.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자는 유리질(glassy) 활성 금속 이온 전도체, 비정질(amorphous) 활성 금속 이온 전도체, 세라믹 활성 금속 이온 전도체, 유리-세라믹(glass-ceramic) 활성 금속 이온 전도체 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물 중에서 선택되는 리튬 전지용 고분자 전해질.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자는  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 2, 0 \leq y < 3$ ), 리튬타타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄타타늄포스페이트 ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3$ ),  $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}(0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1)$ , 리튬란타타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄타타네이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{PzSw}, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2(\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z)$  계열 글래스( $0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4$ ),  $\text{P}_2\text{S}_5(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z)$  계열 글래스( $0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7$ ),  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ 계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 ( $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ) ( $0 \leq x \leq 5$ ) ( $M = \text{Te}, \text{Nb}$ , 또는  $\text{Zr}$ ) 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물인 리튬공기전지.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 고분자 전해질을 포함하는 리튬이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

리튬이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함한 리튬이차전지가 제시된다.

[0001]

**배경 기술**

[0002] 리튬이차전지는 현재 상용화된 이차 전지 중 에너지 밀도가 가장 높은 고성능 이차 전지로서 예를 들어 전기자동차와 같은 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

[0003] 리튬이차전지의 음극으로는 리튬 금속 박막이 이용될 수 있다. 이러한 리튬 금속 박막을 음극으로 이용하는 경우 리튬의 높은 반응성으로 인하여 충방전시 액체 전해질과의 반응성이 높다. 이에 리튬이차전지의 안전성을 높이기 위하여 액체 전해질 대신 고체 전해질이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 한 측면은 신규한 고체 전해질인 리튬이차전지용 고분자 전해질을 제공한다.

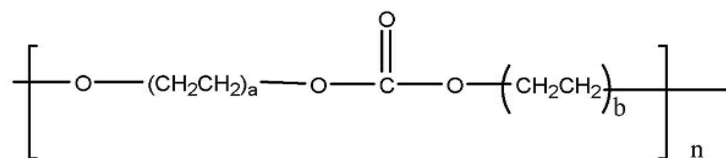
[0005] 다른 측면은 상술한 고분자 전해질을 채용하여 수명 및 안전성이 개선된 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 한 측면에 따라

[0007] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질이 제공된다.

[0008] [화학식 1]



[0009] 상기 화학식 1중, a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

[0010] n은 1 내지 1,000이다.

[0011] 다른 측면에 따라 상술한 고분자 전해질을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

[0012] 상기 리튬이차전지는 예를 들어 리튬금속전지이다.

**발명의 효과**

[0013] 일구현예에 따른 고분자 전해질은 이온 전도도가 우수하다. 이러한 고분자 전해질을 이용하면 수명 및 안전성이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 도 1은 일구현예에 따른 리튬이차전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2 및 도 3은 각각 제조예 1에 따라 제조된 화학식 2의 고분자에 대한 <sup>1</sup>H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance: 핵자기공명) 및 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 2D NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4a 및 도 4b는 제조예 1에 따라 제조된 화학식 2의 고분자에 대한 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 제조예 1에 따라 제조된 화학식 2의 고분자에 대한 시차주사열량계 분석 결과를 나타낸 것이다.

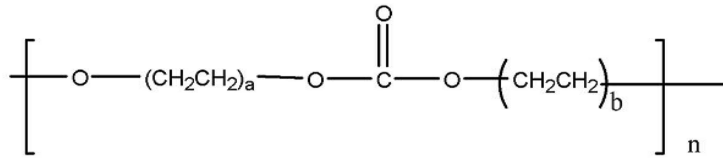
도 6은 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 고분자 전해질의 산화안정성 평가 결과를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 첨부된 도면들을 참조하면서 이하에서 예시적인 리튬이차전지 및 그 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0017] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 리튬이차전지용 고분자 전해질이 제공된다.

[0018] [화학식 1]



[0019] 상기 화학식 1중, a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,  
 [0020] n은 1 내지 1,000, 예를 들어 1 내지 600이다.

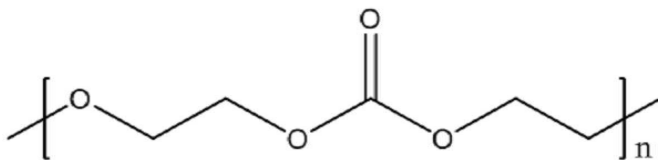
[0021] 상기 화학식 1에서 a 및 b는 각각 1 내지 3이다.

[0022] 상기 고분자의 중량 평균 분자량이 2,000 g/mol 이상, 예를 들어 2,000 내지 130,000g/mol이다.

[0023] 화학식 1의 고분자의 중량 평균 분자량이 상기 범위일 때 고분자 전해질 형성용 조성물 제조시 점도가 적절하여 고분자 전해질 제조하기가 용이하고 리튬염에 대한 용해도가 우수하여 이온 전도도가 우수한 고분자 전해질을 제조할 수 있다. 이러한 고분자 전해질을 이용하면 산화안정성이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

[0024] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 예를 들어, 하기 화학식 2로 표시되는 고분자이다.

[0025] [화학식 2]



[0026] 상기 화학식 2 중 n은 1 내지 1,000이다.

[0027] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자의 함량은 고분자 전해질 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 99 중량부, 예를 들어 30 내지 90 중량부이다. 고분자 전해질에서 상기 화학식 1로 표시되는 고분자의 함량이 상기 범위일 때 기계적 물성이 우수하고 산화안정성이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

[0028] 폴리에틸렌옥사이드 고분자 전해질은 산화 안정성이 취약하여 약 4.0V 이상에서 전지 구동이 어려울 뿐만 아니라 리튬염의 용해도가 낮아 해리시킬 수 있는 리튬염의 함량이 제한된다.

[0029] 이에 본 발명자들은 폴리에틸렌옥사이드 고분자 전해질의 상술한 문제점을 해결하여 4.5V 이상에서 안정한 산화 전위를 보이고 폴리에틸렌옥사이드에 비하여 리튬염의 용해도가 향상된 신규한 고분자 전해질을 제공한다.

[0030] 상기 고분자 전해질은 상술한 바와 같이 리튬염의 용해도가 향상되어 우수한 이온 전도도 특성을 나타낸다. 그리고 이러한 고분자 전해질은 액체 전해질이 없는 고체 전해질로 사용 가능하다. 따라서 이러한 고분자 전해질을 이용하며 리튬금속전지에서의 용매의 환원반응을 제거하여 수명 및 안전성이 개선된다.

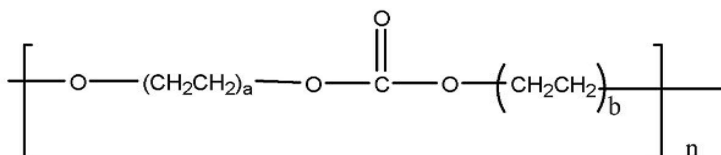
[0031] 일구현예에 따른 고분자 전해질은 리튬염을 포함한다.

[0032] 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (이하,  $\text{LiTFSI}$ ),  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임),  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate;  $\text{LiBOB}$ ),  $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)$  (p와 q는 서로 다르며, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 20의 정수),  $\text{LiN}((\text{SO}_2)_2\text{C}_p\text{F}_{2p})$  (p는 1 내지 10의 정수),  $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$  (p는 1 내지 10의 정수) 및  $\text{LiN}(\text{C}_{10}\text{F}_7\text{SO}_2)(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$  (p는 1 내지 10의 정수)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0033] 리튬염의 함량은 화학식 1의 고분자의 반복 단위 단량체 1몰당 0.1 내지 2 몰이다. 리튬염의 함량이 상기 범위일 때 이온 전도도가 우수한 고분자 전해질을 제조할 수 있다.

- [0035] 상기 고분자 전해질은 유기용매를 함유하지 않아도 이온 전도도가 우수하다. 이러한 고분자 전해질은 리튬이차 전지에 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 리튬이차전지는 예를 들어 리튬금속을 음극으로 사용하는 리튬금속전지일 수 있다.
- [0037] 다른 일구현예에 따르면, 고분자 전해질은 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0038] 유기용매는 카보네이트계 화합물, 글라임계 화합물, 디옥소란계 화합물 등이 있다. 카보네이트계 화합물은 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 또는 에틸메틸 카보네이트가 있다. 상기 글라임계 화합물은 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디라우레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 모노아크릴레이트 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트로부터 선택된 1종 이상이 있다.
- [0039] 디옥소란계 화합물의 예로는 3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 있다. 상기 유기용매는 예를 들어 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 감마부티로락톤, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether) 등이 있다.
- [0040] 유기용매는 예를 들어 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디메틸렌글리콜디메틸에테르, 트리메틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 숙시노니트릴, 술폰레인, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, 아디포나이트릴, 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르 중에서 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0041] 또 다른 일구현예에 따르면, 고분자 전해질은 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자일 수 있다.
- [0042] 무기입자로는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT),  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ , 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 및  $\text{BaTiO}_3$ 로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 그리고 이온 전도성 무기물 입자는 유리질(glassy) 활성 금속 이온 전도체, 비정질(amorphous) 활성 금속 이온 전도체, 세라믹 활성 금속 이온 전도체, 유리-세라믹(glass-ceramic) 활성 금속 이온 전도체 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물 중에서 선택된다.
- [0043] 상기 이온 전도성 무기물 입자는  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 \leq y < 3$ ), 리튬티타늄포스페이트 ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ), 리튬란타니티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y$ )( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2(\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z)$  계열 글래스( $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ),  $\text{P}_2\text{S}_5(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z)$  계열 글래스( $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ),  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 ( $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ) ( $0 \leq x \leq 5$ )( $\text{M} = \text{Te}, \text{Nb}$ , 또는  $\text{Zr}$ ) 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물이다.
- [0044] 고분자 전해질이 상술한 바와 같이 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자를 더 포함하면 기계적 물성이 개선된 고분자 전해질을 제조할 수 있다. 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자의 평균 입경은  $1\mu\text{m}$  이하, 예를 들어  $500\text{nm}$  이하, 구체적으로  $100\text{nm}$  이하일 수 있다. 예를 들어, 무기입자 또는 이온 전도성 무기 입자의 입경은  $1\text{nm}$  내지  $100\text{nm}$ , 예를 들어,  $10\text{nm}$  내지  $100\text{nm}$ , 구체적으로  $30\text{nm}$  내지  $70\text{nm}$ 일 수 있다. 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자의 입경이 상기 범위일 때 이온 전도도가 저하 없이 성막성이 우수하고 기계적 물성이 우수한 고분자 전해질을 제조할 수 있다.
- [0045] 전해질에 무기입자 또는 이온 전도성 무기 입자가 함유되는 경우 무기입자 또는 무기 이온 전도성 무기 입자의 함량은 고분자 전해질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 40 중량부, 예를 들어 5 내지 20 중량부이다. 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자의 함량이 상기 범위일 때 기계적 물성과 이온 전도도가 우수한 고분자 전해질을 제조할 수 있다.

- [0046] 상기 고분자 전해질의 이온 전도도는 약 25℃에서  $1 \times 10^{-4}$  S/cm 이상, 예를 들어  $5 \times 10^{-4}$  S/cm 이상, 구체적으로  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 이상일 수 있다.
- [0047] 일구현예에 따른 리튬이차전지는 리튬 금속 음극과 양극 사이에 일구현예에 따른 고체 전해질이 개재된 구조를 갖는다.
- [0048] 일구현예에 따른 리튬이차전지는 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다. 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터에는 리튬염과 유기용매를 함유한 전해질이 더 추가될 수 있다.
- [0049] 일구현예에 따른 리튬이차전지는 부직포나 고분자 메쉬를 더 포함할 수 있다. 부직포로는 폴리아크릴로니트릴, 폴리테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 고분자 메쉬는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아릴레이트 등이 사용될 수 있다. 상기 부직포나 고분자 메쉬에는 리튬염과 유기용매를 함유한 전해질이 더 추가될 수 있다.
- [0050] 리튬이차전지는 예를 들어 리튬 금속 음극을 구비한 리튬금속전지이다. 일구현예에 따른 고분자 전해질을 이용하면 안전성 및 수명 특성이 향상된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.
- [0051] 양극은 다공성 양극일 수 있다.
- [0052] 다공성 양극은 기공을 함유하고 있거나 또는 의도적으로 양극의 형성을 배제하지 않아 양극 내부로 모세관 현상 등에 의하여 액체 전해질이 침투될 수 있는 양극도 포함한다.
- [0053] 예를 들어 다공성 양극은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 포함하는 양극 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 얻어지는 양극을 포함한다. 이렇게 얻어진 양극은 양극 활물질 입자 사이에 존재하는 기공을 함유할 수 있다. 이러한 다공성 양극에는 액체 전해질이 함침될 수 있다.
- [0054] 다른 일구현예에 따르면, 양극은 액체 전해질, 겔 전해질, 또는 고체 전해질을 더 포함할 수 있다. 액체 전해질, 겔 전해질 및 고체 전해질은 당해 기술분야에서 리튬금속전지의 전해질로 사용할 수 있는 것으로서 충방전 과정에서 양극 활물질과 반응하여 양극 활물질을 열화시키지 않는 것이라면 모두 가능하다.
- [0055] 도 1은 일구현예에 따른 리튬이차전지의 구조를 나타낸 것이다.
- [0056] 이를 참조하면, 리튬이차전지는 양극(2), 음극(3) 및 상기 양극(2)과
- [0057] 음극(3) 사이에 위치하는 고분자전해질(4)을 포함한다. 상기 양극(2) 및 상기 음극(3) 사이에 케이스(5)를 포함하는 각형 타입의 리튬 이온 전지(1)를 나타낸다.
- [0058] 상기 리튬이차전지가 이 형상으로 한정되는 것은 아니며, 일구현예에 따른 고분자 전해질을 포함하여 전지로서 작동할 수 있는 원통형, 파우치 등 어떠한 형성도 가능함은 당연하다.
- [0059] 이하, 일구현예에 따른 리튬이차전지의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [0060] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자, 유기용매 및 리튬염을 혼합하여 고분자 전해질 형성용 조성물을 제조한다.
- [0061] [화학식 1]



- [0062]
- [0063] 상기 화학식 1중, a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,
- [0064] n은 1 내지 1000이다.
- [0065] 상기 고분자 전해질 형성용 조성물 제조시 화학식 1로 표시되는 고분자의 종류에 따라 유기용매를 사용하지 않을 수도 있다.

- [0066] 상기 고분자 전해질 형성용 조성물을 음극 상부에 코팅 및 이를 건조하여 음극 상부에 고분자 전해질을 형성한다. 여기에서 건조는 예를 들어 25 내지 60°C에서 실시할 수 있다.
- [0067] 상기 고분자 전해질은 고분자 전해질 형성용 조성물의 별도의 지지기판 상에 코팅 및 건조하여 막 상태를 얻고 상기 지지기판으로부터 막을 분리하여 제조하는 것이 가능하다. 여기에서 별도의 지지기판으로는 마일라 필름, 유리기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용한다.
- [0068] 고분자 전해질의 두께는 10 내지 100 $\mu$ m이다. 이러한 두께 범위를 갖는 고분자 전해질은 기계적 특성이 우수하다.
- [0069] 상기 고분자 전해질 형성용 조성물 제조시 사용되는 유기용매는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용된 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 테트라하이드로퓨란, N-메틸피롤리돈, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 2-메틸테트라하이드로퓨란,  $\gamma$ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸 에테르 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 유기용매의 함량은 예를 들어 화학식 1의 고분자 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 4000 중량부이다.
- [0070] 상기 고분자 전해질 형성용 조성물에는 무기 입자 또는 이온 전도성 무기 입자가 부가할 수 있다.
- [0071] 상술한 고분자 전해질 형성용 조성물의 도포방법은 고분자 전해질 형성시 통상적으로 이용가능한 방법이라면 모두 다 사용가능하다. 예를 들어 스펀코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 압출, 캐스팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 등의 방법이 이용될 수 있다.
- [0072] 상기 과정에 따라 제조된 고분자 전해질은 리튬에 대하여 0V 내지 6.0V 전압 범위, 예를 들어 4.0V 내지 4.5V 전압 범위에서 전기화학적으로 안정할 수 있다. 일구현예에 의한 고분자 전해질은 전기화학적으로 안정한 넓은 전압창(potential window)을 가짐에 의하여 고전압에서 작동되는 전기화학장치에 적용될 수 있다.
- [0073] 리튬이차전지는 겔 전해질 및 고체 전해질을 더 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 겔 전해질은 겔 형태를 갖는 전해질로서 당해기술분야에서 주지된 것이라면 모두 다 사용가능하다. 겔 전해질은 예를 들어 고분자와 고분자 이온성 액체를 함유할 수 있다. 여기에서 고분자는 예를 들어 고체 그래프트(블록) 코폴리머 전해질일 수 있다.
- [0075] 고체 전해질은 유기 고체 전해질 또는 무기 고체 전해질일 수 있다.
- [0076] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 고분자, 폴리 에지테이션 리신, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0077] 상기 무기 고체 전해질로는,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{LiPON}$ ,  $\text{Li}_2\text{S.GeS}_2.\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O.11Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Na,Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ),  $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ),  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ,  $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ,  $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na-Silicates}$ ,  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$  (M은 Nd, Gd, Dy 등의 희토류 원소)  $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{1+x}(\text{M,Al,Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $X \leq 0.8$ ,  $0 \leq Y \leq 1.0$ , M은 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 또는 Yb),  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 < x \leq 0.4$ ,  $0 < y \leq 0.6$ , Q는 Al 또는 Ga),  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M은 Nb, Ta),  $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ , A는 Zn) 등이 사용될 수 있다.
- [0078] 상기 리튬 금속 음극은 리튬 금속 박막 전극 또는 리튬 금속 합금 전극이다.
- [0079] 리튬 합금은 리튬과, 리튬과 합금 가능한 금속/준금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [0080] 양극을 제조하기 위한 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.
- [0081] 예를 들어,  $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ , 및  $0 \leq b \leq 0.5$ 이다);  $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$ ,  $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $QO_2$ ;  $QS_2$ ;  $LiQS_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $LiV_2O_5$ ;  $LiIO_2$ ;  $LiNiVO_4$ ;  $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ( $0 \leq f \leq 2$ );  $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ( $0 \leq f \leq 2$ );  $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표 현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0082] 상기 화학식에 있어서, 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 조합이다.
- [0083] 상기 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 3로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4으로 표시되는 화합물 또는 화학식 5로 표시되는 화합물이 이용될 수 있다.
- [0084] [화학식 3]
- [0085]  $Li_aNi_bCo_cM_dO_2$
- [0086] 상기 화학식 3 중,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$ 이고, M은 Mn 또는 Al이다.
- [0087] [화학식 4]
- [0088]  $Li_2MnO_3$
- [0089] [화학식 5]
- [0090]  $LiMO_2$
- [0091] 상기 화학식 5 중, M은 Mn, Fe, Co, 또는 Ni이다.
- [0092] 하기 방법에 따라 양극이 준비된다.
- [0093] 양극 활물질, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.
- [0094] 양극 활물질 조성물에는 도전제가 더 부가될 수 있다.
- [0095] 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.
- [0096] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량

100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 결합력이 양호하다.

[0097] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0098] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부, 예를 들어 2 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.

[0099] 상기 용매의 비제환적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다. 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0100] 일구현예에 의한 리튬이차전지는 수명 및 안전성이 우수하다. 이러한 리튬이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지팩 또는 전지모듈에 단위전지로도 사용될 수 있다. 그리고 일구현예에 의한 리튬금속전지는 전압, 용량, 에너지 밀도가 높아 휴대 전화, 노트북 컴퓨터, 풍력이나 태양광 등의 발전설비의 축전지, 전기 자동차, 무정전 전원장치, 가정용 축전지 등의 분야에서 널리 이용되고 있다.

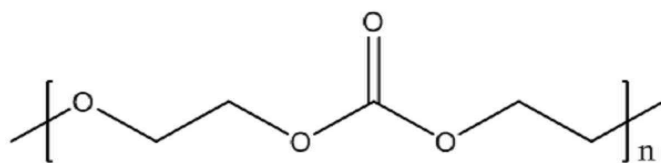
[0101] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차 전동 공구 전력저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 한정되는 것이 아니다.

[0103] 제조예 1: 화학식 2의 고분자(PEEC)

[0104] 하기 화학식 2의 고분자를 제조하기 위한 합성과정은 비활성기체 (Ar) 분위기에서 진행되었다.

[0105] [화학식 2]



[0106] 상기 화학식 2 중 n은 약 120이다.

[0108] 둥근 바닥 플라스크에 에틸렌 카보네이트 (EC) 50.0 g (0.567 mol), 디부틸틴 디아세테이트(Dibutyltin diacetate: DBTDA) 7.20g (0.0114 mol)을 넣고 둥근 바닥 플라스크를 오일 배쓰(oil bath)에 설치하였다. 반응 혼합물의 온도를 약 165℃로 설정하고 이 온도에서 48시간 동안 교반하여 반응을 실시하였다.

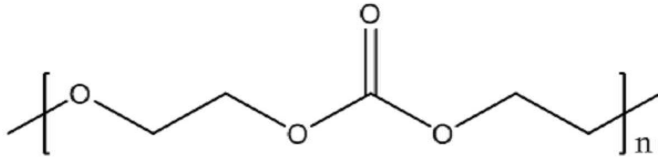
[0109] 반응이 종료된 뒤, 반응 혼합물을 글래스 프리트 필터(glass frit funnel)를 이용하여 여과하여 미반응 촉매 등을 제거하고, 걸러진 여액은 클로로포름에 용해하였다. 상기 결과물에 과량의 메탄올에 투입하여 메탄올층을 모았다. 이러한 과정을 약 5회정도 반복하고 모아진 에탄올층 용액으로부터 용매를 제거하면 화학식 2의 고분자를 얻을 수 있었다.

[0110] 상술한 화학식 2의 고분자의 구조 확인은 하기 평가예 1 내지 3에서 실시하였다.

[0111] 실시예 1: 고분자 전해질의 제조

[0112] 하기 화학식 2로 표시되는 고분자(폴리에틸렌 에테르 카보네이트: PEEC)를 아세토니트릴에 부가 및 혼합하여 5 중량%의 고분자 혼합물을 얻었다. 화학식 2로 표시되는 고분자의 중량평균분자량은 약 16,000g/mol이었다.

[0113] [화학식 2]



[0114]

[0115]

상기 화학식 2 중 n은 약 120이다.

[0116]

상기 고분자 혼합물에 리튬염인 LiClO<sub>4</sub>을 추가하여 고분자 전해질 형성용 조성물을 얻었다. 여기에서 LiClO<sub>4</sub>의 함량은 고분자 단량체 1몰당 2몰이었다.

[0117]

상기 고분자 전해질 형성용 조성물을 지지기판에 캐스팅하고 이를 약 60°C에서 건조한 다음, 상기 유리기판으로부터 막 형태의 고분자 전해질을 박리하여 목적하는 고분자 전해질(두께: 100 μm)을 얻었다.

[0118]

실시예 2-4: 고분자 전해질의 제조

[0119]

LiClO<sub>4</sub>의 함량이 고분자 단량체 1몰을 기준으로 하여 1몰, 0.5몰 및 0.25몰로 각각 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0120]

실시예 5: 고분자 전해질의 제조

[0121]

LiClO<sub>4</sub> 대신 Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(이하, LiTFSI)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0122]

실시예 6-8: 고분자 전해질의 제조

[0123]

LiTFSI의 함량이 고분자 단량체 1몰을 기준으로 하여 1몰, 0.5몰 및 0.25몰로 각각 변화된 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0124]

비교예 1: 고분자 전해질의 제조

[0125]

폴리에틸렌옥사이드와 리튬염 LiClO<sub>4</sub>을 혼합하여 고분자 전해질을 제조하였다. 리튬염의 함량은 고분자 단량체 1몰을 기준으로 하여 약 0.056몰이었다.

[0126]

평가예 1: 핵자기공명스펙트럼

[0127]

제조예 1에 따라 제조된 화학식 2의 고분자에 대한 <sup>1</sup>H-NMR(핵자기공명) 및 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 2D NMR 분석을 실시하였다. NMR 분석기로는 VARIAN사의 VNMRS 600MHz을 이용하였다.

[0128]

상기 <sup>1</sup>H-NMR 분석 결과 및 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 2D NMR 분석 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0129]

도 2 및 도 3을 참조하여, 화학식 2의 고분자의 구조를 확인할 수 있었다.

[0130]

평가예 2: 질량분석

[0131]

제조예 1에 따라 제조된 화학식 2의 고분자에 대한 GPC 분석을 실시하였다. GPC 분석기로는 Waters사의 HPLC2690을 이용하였다.

[0132]

상기 분석 결과를 도 4a 및 도 4b 및 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

[0133]

Peak name	RT	Area	Mn (Dalton)	Mw (Dalton)	MP (Dalton)	Mz (Dalton)	Polydispersity
PEEC	15.412	1514851	14273	16133	15303	18161	1.130274

[0134]

도 4 및 표 1을 참조하여, 화학식 2의 고분자가 형성됨을 알 수 있었다.

[0135]

평가예 3: 시차주사열량계

[0136]

제조예 1에 따라 제조된 화학식 2의 고분자에 대한 시차주사열량계 분석을 실시하였다. 시차주사열량계 분석은

TA instruments사의 SDT Q600를 이용하였다.

[0137]

시차주사열량계 분석 결과를 도 5에 나타내었다.

[0138]

도 5를 참조하여, 화학식 2의 고분자의 유리전이온도가 약 -40.16°C라는 것을 알 수 있었다. 이로부터 상온에서 유연한 특성과 높은 이온전도도를 기대할 수 있다.

[0139]

평가예 4: 이온 전도도

[0140]

실시예 1-8 및 비교예 1에 따라 제조된 고분자 전해질의 전도도를 하기 방법에 따라 측정하였다.

[0141]

상기 고분자 전해질을 1 Hz 내지 1 MHz 주파수 범위에서 10 mV의 전압 바이어스를 주고 온도를 스캔하며 저항을 측정함으로써 이온 전도도를 평가하였다.

[0142]

상기 이온 전도도 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0143]

구분	전도도 (S/cm)	
	25°C	55°C
실시예 1	$2.9 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-4}$
실시예 2	$7.0 \times 10^{-6}$	$9.0 \times 10^{-5}$
실시예 3	$1.9 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-5}$
실시예 4	$9.8 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
실시예 5	$5.0 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-4}$
실시예 6	$5.0 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-4}$
실시예 7	$1.8 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-4}$
실시예 8	$9.5 \times 10^{-7}$	$2.6 \times 10^{-5}$
비교예 1	$6.3 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-4}$

[0144]

상기 표 2를 참조하여, 실시예 1-7에 따라 제조된 고분자 전해질은 비교예 1의 고분자 전해질과 비교하여 개선된 이온전도도를 나타냈다.

[0145]

평가예 5: 산화안정성

[0146]

상기 실시예 1 및 실시예 5에 따라 제조된 고분자 전해질을 각각 리튬전극과

[0147]

스테리인렌스 전극 사이에 각각 개재하여 이용하여 셀을 제작하였다. 이 셀에 대하여 선형 주사전압법 (Linear Sweep Voltammetry: LSV)에 따른 분석을 실시하여 전기화학 안정성을 살펴보고, 선형주사전압법 분석 결과로도 6에 나타내었다.

[0148]

선형주사전압법 측정 조건에 대하여 살펴 보면, 전압 범위는 3V~5.5V(V vs. Li/Li+), 주사속도(Scan Rate)는 약 1 mV/s, 온도는 약 55°C이었다.

[0149]

도 6에 나타나 있듯이, 실시예1 및 5에 따라 제조된 고분자 전해질은 산화안정성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[0150]

이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

**부호의 설명**

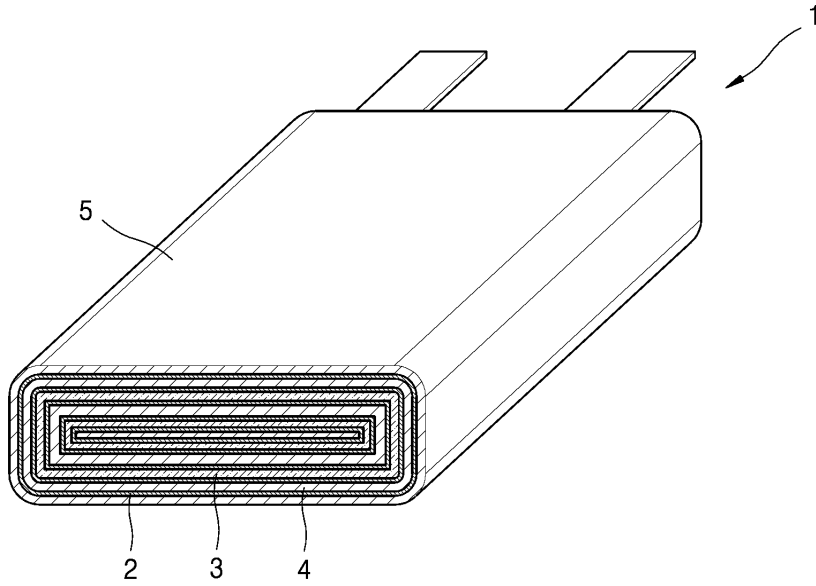
[0151]

- 1: 리튬이온전지    2: 양극
- 3: 음극        4: 고분자 전해질

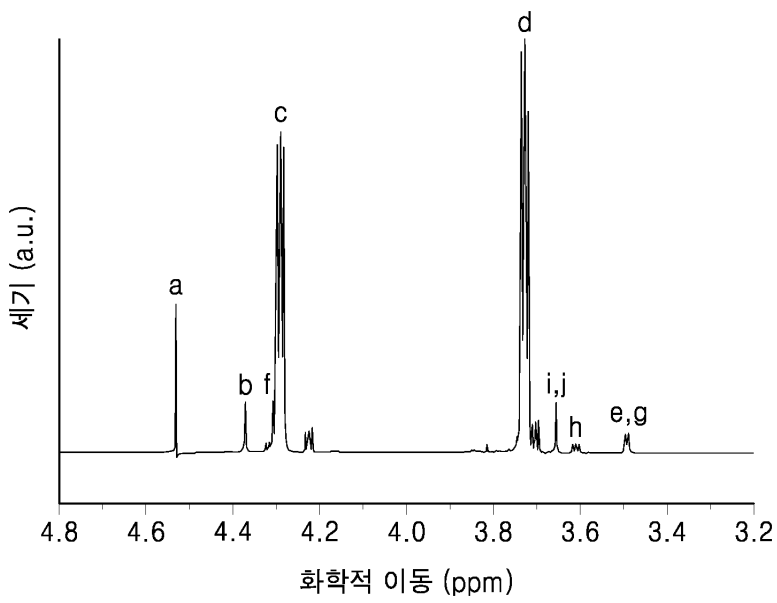
5: 케이스

도면

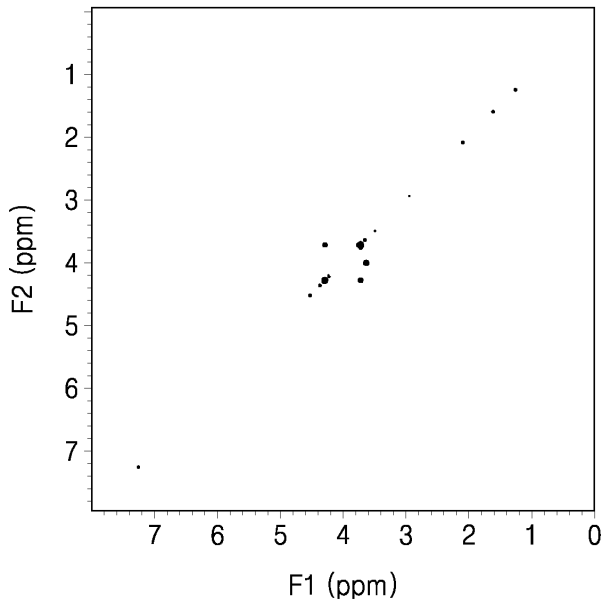
도면1



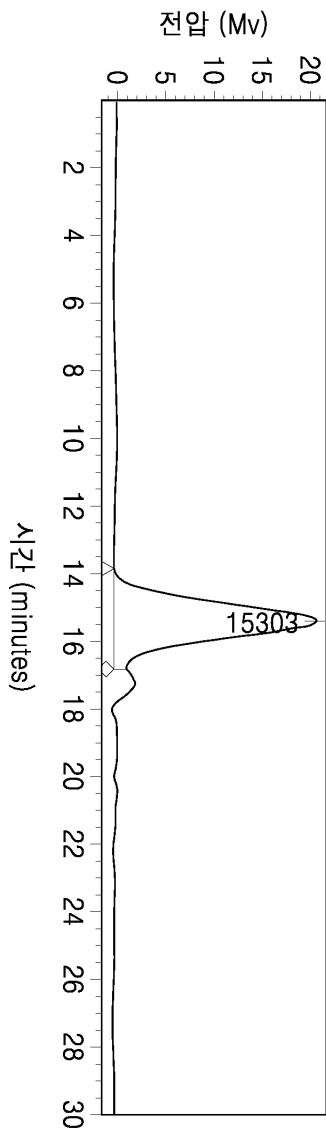
도면2



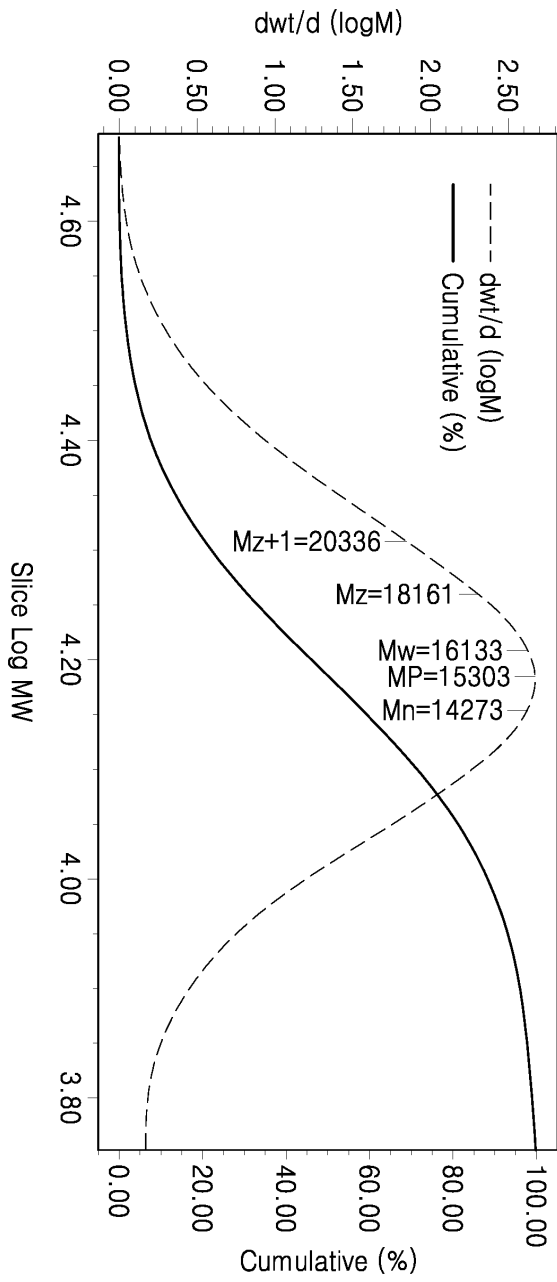
도면3



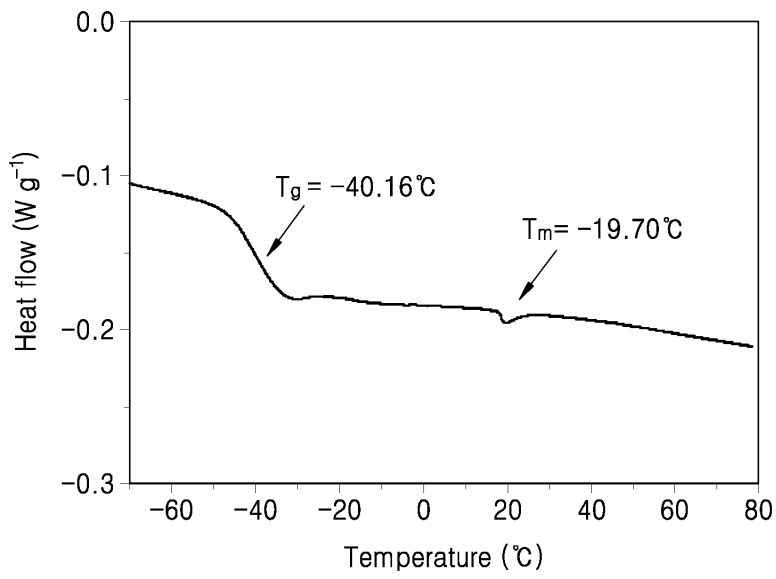
도면4a



도면4b



도면5



도면6

