(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0000195
(43) 공개일자 2018년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 10/056* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
*H01M 10/0585* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 10/056* (2013.01)
*H01M 10/052* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0078058
(22) 출원일자 2016년06월22일
심사청구일자 2016년06월22일

(71) 출원인
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**이상영**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**김세희**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**조성주**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
**유미특허법인**

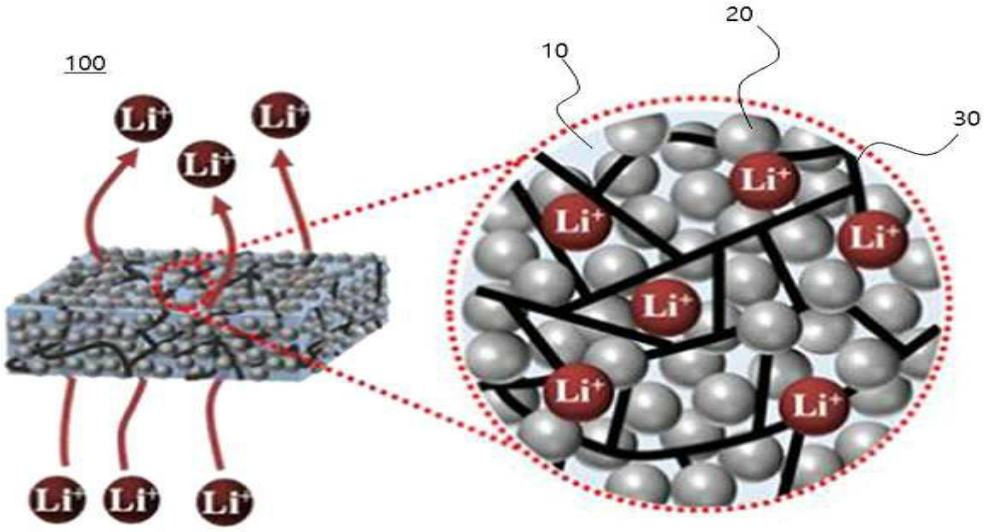
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **복합 전해질, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지**

## (57) 요 약

복합 전해질, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 내부에 다수의 기공이 존재하는 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스; 니트릴계 화합물, 에테르계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매, 및 이온성염을 포함하는 유기 전해질; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 포함하는, 복합 전해질, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*H01M 10/0585* (2013.01)
*H01M 2300/0071* (2013.01)
*H01M 2300/0082* (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415120425
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 울산과학기술원
연구사업명 에너지기술개발사업(RCMS)
연구과제명 중대형 전고체 리튬이차전지용 유무기 하이브리드 고체전해질
기 여 율 1/1
주관기관 지식경제부
연구기간 2015.09.01 ~ 2016.08.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

내부에 다수의 기공이 존재하는 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스;

니트릴계 화합물, 에테르계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매, 및 이온성염을 포함하는 유기 전해질; 및

LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 포함하는,

복합 전해질.

### 청구항 2

제 1항에서,

상기 유기 전해질 및 무기 전해질은 복합체 형태이고, 상기 복합체가 상기 광가교 고분자 매트릭스 내 기공에 위치하는 것인,

복합 전해질.

### 청구항 3

제 1항에서,

상기 광가교 고분자 매트릭스는,

상기 그물 구조 내에 선형 고분자를 더 포함하는 것인,

복합 전해질.

### 청구항 4

제 3항에서,

상기 선형 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드 코-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), 폴리메틸메타아크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리아크릴로나이트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 이들의 유도체, 또는 이들의 조합인 것인,

복합 전해질.

### 청구항 5

제 1항에서,

상기 무기 전해질은,

$LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$, $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

복합 전해질.

### 청구항 6

제 1항에서,

상기 무기 전해질의 평균 입도는,

0.15um 이상 0.30um 이하인 것인,

복합 전해질.

**청구항 7**

제 1항에서,

상기 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 합량과 상기 무기 전해질의 중량비(유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 합량 : 무기 전해질)는,

0.2:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것인,

복합 전해질.

**청구항 8**

제 1항에서,

상기 니트릴계 화합물은,

석시노니트릴(Succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 세바코니트릴(Sebaconitrile), 아세토니트릴(Acetonitrile), 프로피오니트릴(Propionitrile), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

복합 전해질.

**청구항 9**

제 1항에서,

상기 에테르계 화합물은,

디부틸 에테르(Dibutyl Ether), 테트라글라임(Tetra Glyme), 디글라임(Diglyme), 디메톡시에탄(Dimethoxyethane), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methylhydrofuran), 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

복합 전해질.

**청구항 10**

제 1항에서,

상기 광가교 고분자 매트릭스는,

폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (poly(ethylene glycol) diacrylate), 폴리트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (poly(triethylene glycol) diacrylate), 폴리트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (poly trimethylolpropane ethoxylated triacrylate), 폴리비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (poly bisphenol A ethoxylated dimethacrylate), 폴리아크릴릭 엑시드 (poly(acrylic acid)), 폴리카르복시에틸 아크릴레이트 (poly(carboxy ethyl) acrylate), 폴리메틸 시아노아크릴레이트 (poly(methyl cyano) acrylate), 폴리에틸 시아노아크릴레이트 (poly(ethyl cyano) acrylate), 폴리에틸 시아노 에톡시아크릴레이트 (poly (ethyl cyano ethoxy) acrylate), 폴리시아노 아크릴릭엑시드 (poly(cyanoacrylic acid)), 폴리하이드록시에틸 메타크릴레이트 (poly(hydroxyl ethyl methacrylate)), 폴리하이드록시프로필 아크릴레이트(poly(hydroxyl propyl acrylate)) 이들의 유도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

복합 전해질.

**청구항 11**

제 1항에서,

상기 이온성염은

리튬염인 것인,

복합 전해질.

청구항 12

제 1항에서,

상기 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 중량비(유기 전해질 : 고분자 매트릭스)는,

2.5:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것인,

복합 전해질.

청구항 13

제 1항에서,

상기 유기 전해질의 비점(Boiling point)은 200℃ 이상인 것인,

복합 전해질.

청구항 14

제 1항에서,

상기 복합 전해질의 두께는

10um 이상 500um 이하인 것인,

복합 전해질.

청구항 15

제 1항에서,

상기 복합 전해질의 100℃ 이상 150℃ 이하의 온도에서의 이온 전도도는,

$2.5x10^{-3}$S/cm 이상 $5.0x10^{-3}$S/cm 이하인 것인,

복합 전해질.

청구항 16

니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계;

상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계, 및

상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계를 포함하는,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 17

제 16항에서,

상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계에서,

상기 광가교성 단량체가 광가교 되어, 내부에 다수의 기공이 형성되고, 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스가 형성되고,

상기 무기 전해질, 및 상기 유기 전해질의 복합체가 상기 광가교 고분자 매트릭스 내 기공에 위치하게 되는,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 18

제 16항에서,

상기 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계;에서,

선형 고분자를 더 혼합하는 것인,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 19

제 18항에서,

상기 선형 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드 코-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), 폴리메틸메타아크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리아크릴로나이트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 이들의 유도체, 또는 이들의 조합인 것인,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 20

제 16항에서,

상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 에서,

상기 유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량과 무기 전해질의 중량비(유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량: 무기 전해질)는, 0.2:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것인,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 21

제 16항에서,

상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 에서,

상기 유기 전해질과 광가교 단량체 및 광가교 개시제의 합량의 중량비(유기 전해질 : 광가교 단량체 및 광가교 개시제의 합량)는,

2.5:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것인,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 22

제 16항에서,

상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 이후에,

상기 유기 전해질 내 무기 전해질을 분산 시키는 단계를 더 포함하는 것인,

복합 전해질의 제조방법.

청구항 23

제 22항에서,

상기 유기 전해질 내 무기 전해질을 분산 시키는 단계는,

비드 밀링(bead milling)법으로 수행되는 것인,

복합 전해질의 제조방법.

**청구항 24**

제 16항에서,

상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계 이전에,

상기 혼합된 혼합물을 다공성 고분자 지지체에 캐스팅(cating)하는 단계;를 더 포함하는 것인,

복합 전해질의 제조방법.

**청구항 25**

제 16항에서,

상기 이온성염은 리튬 비스(트리플루오로메탄)설포닐이미드 (Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimide, LiTFSI), 리튬 비스(퍼플루오로에틸)설포닐이미드 (Lithium Bis(perfluoroethyl) sulfonimide ), 리튬 테트라플루오로보레이트 (Lithium tetrafluoroborate), 또는 이들의 조합인 것인,

복합 전해질의 제조방법.

**청구항 26**

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항의 복합 전해질을 포함하는, 이차 전지.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 복합 전해질, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 최근 플렉서블 스마트폰(Flexible smart phone or Bendable smart phone), 롤-업 디스플레이(roll-up displays) 등 웨어러블(wearable) 전자 기기에 대한 관심이 대두되고 있다. 이에, 이러한 기기에 사용될 수 있는 유연한 이차 전지에 대한 연구도 요구되고 있다.

[0003] 이차 전지의 전해질 측면에서, 이차 전지의 전해질은 양극 및 음극의 이온을 운송하는 매개체로 액체 전해질이 일반적으로 사용된다. 그러나, 액체 전해질은 액체 누출이나 가연성 소재의 사용으로 인한 변형 및 폭발의 가능성이 있으며, 휘발성 용매의 사용으로 인하여 고온에서 불안정한 문제가 있다.

[0004] 고체전해질의 경우, 난연성 소재를 사용함에 따라 안정성이 높고 비휘발성 소재로 구성되어 있으므로 고온에서 안정한 장점이 있다. 그러나, 고체전해질은 전극과 고체전해질 간의 점 접촉으로 인하여 계면 저항이 높고 이온전도도가 낮으며, 유연성이 떨어져 role to role 공정에 적용하기 어렵다는 문제점이 있다.

[0005] 이에, 고온에서 안정적이면서, 유연성이 확보되어 플렉서블 전자 기기에 적합한 이차 전지용 전해질에 대한 연구가 요구되고 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0006] 본 발명의 일 구현예는, 고온에서 우수한 이온전도도를 나타내며, 유연성이 확보되어 플렉서블 전자 기기에 적합한 이차 전지용 복합 전해질 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 이를 포함하는 이차 전지를 제공하고자 한다.

*과제의 해결 수단*

[0008] 본 발명의 일 구현예는, 내부에 다수의 기공이 존재하는 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스; 니트릴계 화합물, 에테르계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매, 및 이온성염을 포함하는 유기 전해질; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 포함하는, 복합 전해질을 제공한다.

[0009] 상기 유기 전해질 및 무기 전해질은 복합체 형태이고, 상기 복합체가 상기 광가교 고분자 매트릭스 내 기공에 위치하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 광가교 고분자 매트릭스는, 상기 그물 구조 내에 선형 고분자를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 선형 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드 코-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), 폴리메틸메타아크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리아크릴로나이트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 이들의 유도체, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0012] 상기 무기 전해질은, $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$, $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 무기 전해질의 평균 입도는, 0.15um 이상 0.30um 이하인 것일 수 있다.

[0014] 상기 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 합량과 상기 무기 전해질의 중량비(유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 합량 : 무기 전해질)는, 0.2:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다.

[0015] 상기 니트릴계 화합물은, 석시노니트릴(Succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 세바코니트릴(Sebaconitrile), 아세토니트릴(Acetonitrile), 프로피오니트릴(Propionitrile), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 에테르계 화합물은, 디부틸 에테르(Dibutyl Ether), 테트라글라임(Tetra Glyme), 디글라임(Diglyme), 디메톡시에탄(Dimethoxyethane), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methylhydrofuran), 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 광가교 고분자 매트릭스는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (poly(ethylene glycol) diacrylate), 폴리트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (poly(triethylene glycol) diacrylate), 폴리트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (poly trimethylolpropane ethoxylated triacrylate), 폴리비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (poly bisphenol A ethoxylated dimethacrylate), 폴리아크릴릭 엑시드 (poly(acrylic acid)), 폴리카르복시에틸 아크릴레이트 (poly(carboxy ethyl) acrylate), 폴리메틸 시아노아크릴레이트 (poly(methyl cyano) acrylate), 폴리에틸 시아노아크릴레이트 (poly(ethyl cyano) acrylate), 폴리에틸 시아노 에톡시아크릴레이트 (poly (ethyl cyano ethoxy) acrylate), 폴리시아노 아크릴릭엑시드 (poly(cyanoacrylic acid)), 폴리하이드록시에틸 메타크릴레이트 (poly(hydroxyl ethyl methacrylate)), 폴리하이드록시프로필 아크릴레이트 (poly(hydroxyl propyl acrylate)) 이들의 유도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 이온성염은 리튬염인 것일 수 있다.

[0019] 상기 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 중량비(유기 전해질 : 고분자 매트릭스)는, 2.5:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다.

[0020] 상기 유기 전해질의 비점(Boiling point)은 200℃ 이상인 것일 수 있다.

[0021] 상기 복합 전해질의 두께는 10um 이상 500um 이하인 것일 수 있다.

[0022] 상기 복합 전해질의 100℃ 이상 150℃ 이하의 온도에서의 이온 전도도는, $2.5\times10^{-3}$S/cm 이상 $5.0\times10^{-3}$S/cm 이하인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 일 구현예는, 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계; 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및

LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계, 및 상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계를 포함하는, 복합 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계에서, 상기 광가교성 단량체가 광가교 되어, 내부에 다수의 기공이 형성되고, 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스가 형성되고, 상기 무기 전해질, 및 상기 유기 전해질의 복합체가 상기 광가교 고분자 매트릭스 내 기공에 위치하게 되는 것일 수 있따.

[0026] 상기 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계;에서, 선형 고분자를 더 혼합하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 선형 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드 코-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), 폴리메틸메타아크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리아크릴로나이트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 이들의 유도체, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0028] 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 에서, 상기 유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량과 무기 전해질의 중량비(유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량: 무기 전해질)는, 0.2:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다.

[0029] 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 에서, 상기 유기 전해질과 광가교 단량체 및 광가교 개시제의 합량의 중량비(유기 전해질 : 광가교 단량체 및 광가교 개시제의 합량)는, 2.5:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다.

[0030] 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 이후에, 상기 유기 전해질 내 무기 전해질을 분산 시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 상기 유기 전해질 내 무기 전해질을 분산 시키는 단계는, 비드 밀링(bead milling)법으로 수행되는 것일 수 있다.

[0032] 상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계 이전에, 상기 혼합된 혼합물을 다공성 고분자 지지체에 캐스팅(cating)하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 이온성염은 리튬 비스(트리플루오로메탄)설포닐이미드 (Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimide, LiTFSI), 리튬 비스(퍼플루오로에틸)설포닐이미드 (Lithium Bis(perfluoroethyl) sulfonimide ), 리튬 테트라플루오로보레이트 (Lithium tetrafluoroborate), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질을 포함하는, 이차 전지를 제공한다.

## *발명의 효과*

[0036] 본 발명의 일 구현예는, 고온에서 우수한 이온전도도를 나타내며, 유연성이 확보되어 플렉서블 전자 기기에 적합한 이차 전지용 복합 전해질 및 그 제조방법을 제공한다.

[0037] 또한, 이를 포함하는 이차 전지를 제공한다.

## *도면의 간단한 설명*

[0038] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예의 복합 전해질 제조시에, 광가교 전/후의 FT-IR 측정 데이터이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 복합 전해질의 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning

Electron Micoscope, FE-SEM) 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 복합 전해질의 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Micoscope, FE-SEM) 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 복합 전해질의 이온전도도 측정 데이터이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 복합 전해질의 이온전도도 측정 데이터이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 복합 전해질의 이온전도도 측정 데이터이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0039] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0040] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0042] 본 발명의 일 구현예는, 유연성이 확보되어 플렉서블 전자 기기에 적합한 이차 전지용 복합 전해질 및 그 제조방법을 제공한다. 보다 구체적으로는, 특정 유기 전해질과 무기 세라믹 전해질의 복합체가 광가교 고분자 매트릭스 내 기공에 위치함으로써, 유연하면서도, 고온에서도 높은 이온 전도도를 구현하는 복합 전해질 및 그 제조방법을 제공한다. 이하, 자세히 설명한다.

[0044] 본 발명의 일 구현예는, 내부에 다수의 기공이 존재하는 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스; 니트릴계 화합물, 에테르계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매, 및 이온성염을 포함하는 유기 전해질; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 포함하는, 복합 전해질을 제공한다.

[0045] 이러한 유-무기 복합 전해질은, 고온에서도 높은 이온 전도도 특성을 나타냄과 동시에, 유연성 및 기계적 특성이 향상되어 다양한 플렉서블 전기화학 전자 기기에 적용할 수 있다.

[0046] 구체적으로, 상기 니트릴계 화합물, 에테르계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 포함하는 유기 전해질은, 200℃ 이상의 비점(boiling point)를 가져, 종래의 유기 전해질의 한계를 극복하여 복합 전해질의 고온 안정성 및 고온에서의 높은 이온 전도도가 구현될 수 있다. 구체적으로, 상기 니트릴계 화합물은 디니트릴(Dinitrile) 화합물로서, 석시노니트릴(Succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 세바코니트릴(Sebaconitrile), 아세토니트릴(Acetonitrile), 프로피오니트릴(Propionitrile), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 상기 에테르계 화합물은 디부틸 에테르(Dibutyl Ether), 테트라글라임(Tetra Glyme), 디글라임(Diglyme), 디메톡시에탄(Dimethoxyethane), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methylhydrofuran), 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 또한, 상기 복합 전해질은 Li 산화물, Al 산화물, Ti 산화물, 및 P 산화물로 이루어진 LATP계 무기전해질, 또는 Li 산화물, Si 산화물, Ti 산화물, 및 P 산화물로 이루어진 LSTP계 무기전해질을 포함할 수 있다.

[0048] 이러한 무기 전해질을 더 포함함으로써, 상기 복합 전해질은 고온에서 이온 전도도가 급락하는 유기 전해질의 문제를 극복하여, 고온에서도 높은 이온 전도도를 유지하는데 기여할 수 있다. 또한, 후술되는 실시예에 뒷받침되는 바와 같이 LATP계 무기전해질, 또는 LSTP계 무기전해질을 사용함으로써 $Al_2O_3$ 등 다른 무기전해질을 사용하는 경우보다 고온 안정성, 및 고온에서의 이온 전도도가 향상될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 LATP계 무기전해질은 $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$인 것일 수 있다. 상기 LSTP계 무기 전해질은 $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$인 것일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 무기 전해질의 평균 입도는, 0.15um 이상 30um 이하인 것일 수 있다. 상기 범위에서 균일한 분산성 및 안정한 구조를 구현하는 효과를 기대할 수 있다.

[0050] 상기 이온성염은 이에 한정하는 것은 아니나, Na, Li, Mg 등을 포함하는 염일 수 있다. 이에, 다양한 금속을 사용하는 이차 전지에 적용될 수 있다. 구체적으로는, 리튬염인 것일 수 있으며, 리튬염을 포함하는 복합 전해질은 리튬 이차 전지에 채용될 수 있다.

[0052] 상기 광가교 고분자 매트릭스는, 광가교성 단량체가 광가교에 의해 가교된 가교 고분자로, 플렉서블 전자 기기에 적용되기에 충분한 유연성을 나타냄과 동시에, 전해질의 기계적 물성의 향상에 기여하게 되어 고체 전해질에 상응하는 기계적 특성을 부여할 수 있다. 이러한 상기 광가교 고분자 매트릭스는, 내부에 기공을 갖는 3차원 구조의 매트릭스인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 광가교성 단량체는, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (ethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (triethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane ethoxylated triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (bisphenol A ethoxylated dimethacrylate), 아크릴릭 엑시드(acrylic acid), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 메틸 시아노아크릴레이트(methyl cyanoacrylate), 에틸 시아노아크릴레이트(ethyl cyanoacrylate), 에틸 시아노 에톡시아크릴레이트(ethyl cyano ethoxyacrylate), 시아노 아크릴릭엑시드(cyano acrylicacid), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate) 이들의 유도체, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고 전술한 물성을 갖는 고분자로 중합되는 다른 광가교 고분자의 채용이 가능하다.

[0053] 한편, 상기 광가교 고분자 매트릭스는, 상기 그물 구조 내 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 복합 전극의 유연성이 향상될 수 있다. 이에, 이를 전기화학 소자에 도입할 경우, 굽힘 (bending) 등의 응력에 강한 저항성을 보이는 한편, 성능의 저하는 효과적으로 방지될 수 있다. 이러한 특성으로부터, 상기 복합 전해질을 다양한 형태의 플렉서블 전자 기기에 적용할 수 있다.

[0054] 구체적으로 상기 선형 고분자는, 상기 광가교성 단량체와 쉽게 혼합되면서도, 상기 유기 전해질을 함유할 수 있는 능력이 큰 고분자 중에서 선택되는 것일 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리비닐리덴 플루오라이드 코-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), 폴리메틸메타아크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리아크릴로나이트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 이들의 유도체, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다. 또한, 상기 선형 고분자의 중량평균 분자량($M_w$)는 100000 이상 1500000 이하인 것일 수 있다.

[0055] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질의 모식도이다. 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전해질(100)에 대해 보다 자세히 설명한다.

[0056] 도 1과 같이, 상기 광가교 고분자 매트릭스(30)는, 내부에 기공을 갖는 부직포 형태의 매트릭스인 것일 수 있다. 다만, 부직포 형태에 한정하는 것은 아니다. 복수의 고분자 섬유들이 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루고, 이러한 복수의 고분자 섬유들 사이에 가교 결합이 존재하는 부직포 형태의 매트릭스인 경우, 복합 전해질의 지지체로서 우수한 치수 안정성이 얻어질 수 있다.

[0057] 상기 유기 전해질(10) 및 무기 전해질(20)은 무기 전해질(20)이 유기 전해질(10) 내부에 균일하게 분포 내지는 충진(packing)되어 있는 복합체 형태이고, 상기 복합체가 상기 광가교 고분자 매트릭스(30) 내 기공에 위치하는 것일 수 있다. 이러한 복합체가 상기 광가교 고분자 매트릭스(30) 내 기공에 균일하게 분포되어, 3차원 충진 구조(super lattice)를 이룰 수 있다. 이에, 최종적인 복합 전해질(100)의 높은 이온 전도도가 구현되고, 높은 굽힘 강도를 갖는 유연한 물성을 가질 수 있다. 구체적으로, 이러한 복합 전해질은, 후술되는 실시예에 뒷받침되는 바와 같이 100℃ 이상 150℃ 이하 수준의 고온에서도 $2.5x10^{-3}$S/cm 이상 수준(구체적으로는, $2.5x10^{-3}$S/cm 이상 $5.0x10^{-3}$S/cm 이하, 보다 구체적으로는 $3.0x10^{-3}$S/cm 이상 $5.0x10^{-3}$S/cm 이하)의 이온전도도를 구현할 수 있다.

[0059] 상기 복합 전해질에서, 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 합량과 무기 전해질의 중량비(유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 합량 : 무기 전해질)는, 0.2:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 1.0:1.0

이상 2.0:1.0 이하인 것일 수 있다. 무기 전해질의 함량이 너무 많은 경우, 무기 전해질이 응집(aggregation)되어 이온 전도도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 함량이 너무 많은 경우, 고분자 함량이 증가하여 전해질 저항이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 복합 전해질 내 유기 전해질 및 고분자 매트릭스의 중량비(유기 전해질 : 고분자 매트릭스)는, 2.5:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다. 고분자 매트릭스의 함량이 너무 많은 경우 전해질 내 저항층의 증가로 전해질 저항이 증가하는 문제가 발생할 있다. 반대로 고분자 매트릭스의 함량이 너무 적은 경우 복합전해질의 기계적 강도가 약해지고 구조 유지에 문제가 발생할 수 있다.

[0063] 상기 복합 전해질의 두께는 10 um 이상 500 um 이하인 것일 수 있다. 두께가 상기 범위 내인 경우, 이를 포함하는 이차 전지의 이온전도 특성이 우수할 수 있다.

[0065] 본 발명의 다른 일 구현예는, 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계; 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계, 및 상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)을 조사하는 단계를 포함하는, 복합 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0066] 상기 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 및 광가교성 단량체에 관한 설명은 전술한 바와 같다. 상기 광가교 개시제는, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, HMPP)일 수 있으나, 광가교 개시제로서 가능한 화합물이면 모두 가능하고 이제 한정하는 것은 아니다.

[0067] 상기 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계;에서, 상기 유기 용매에 이온성염을 혼합하여, 이온성염을 함유하는 액체 상태의 유기 전해질을 수득할 수 있다.

[0068] 이후, 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계를 수행할 수 있다. 액체 상태의 유기 전해질에 광가교성 단량체, 광가교 개시제, 및 무기 전해질을 혼합함으로써, 이들이 균일하게 혼합된 혼합물이 얻어질 수 있다. 이에, 후속 단계인 자외선 조사시 생성된 광가교성 고분자 매트릭스 내 기공에, 유기 전해질 및 무기 전해질이 균일하게 충진될 수 있다. 여기서, 추가적으로 초음파 분산법, 또는 비드 밀링법(bead milling) 등을 통해 추가적으로 분산을 시켜줌으로써, 무기 전해질 등의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0069] 이후, 상기 혼합된 혼합물에 자외선(Ultraviolet rays, UV)를 조사하는 단계를 수행할 수 있다. 이 단계를 통해, 상기 광가교성 단량체가 광가교 되어, 내부에 다수의 기공이 형성되고, 3차원 그물 구조인 광가교 고분자 매트릭스가 형성될 수 있다. 또한, 상기 무기 전해질, 및 상기 유기 전해질이 상기 광가교 고분자 매트릭스 내 기공에 위치하게 되고, 상기 유기 전해질 내에 무기 전해질(20)이 균일하게 분포 내지는 충진(packing)되어 있는 복합체가, 상기 광가교 고분자 매트릭스(30) 내 기공에 균일하게 분포하는 복합 전해질을 제조할 수 있다.

[0071] 나아가, 자외선 조사 이전에, 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;의 혼합물을 다공성 고분자 지지체, 예를 들어 다공성 에틸렌 테레프탈레이드(PET) 등에 캐스팅(Casting)하는 단계를 더 거칠 수 있다. 다공성 고분자 지지체에 혼합물을 캐스팅하는 경우 공정이 용이하고 복합전해질의 기계적 물성을 향상시키는 효과를 더 얻을 수 있다.

[0073] 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계 에서, 상기 유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량과 무기 전해질의 중량비(유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량 : 무기 전해질)는, 0.2:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 1.0:1.0 이상 2.0:1.0 이하인 것일 수 있다.

상기 유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 합량에서, 상기 유기 전해질 및 광가교성 단량체의 합량이 99중량% 이상이며, 광가교 개시제는 광가교 개시에 필요한 소량만 첨가될 수 있다. 예시적으로, 상기 광가교 개시제는, 상기 유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 총량 100중량%에 대하여, 0.10중량% 이상 0.30중량% 이하로 포함될 수 있다. 무기 전해질의 함량이 너무 많은 경우, 무기 전해질이 응집(aggregation)되어 이온 전도도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 유기 전해질, 광가교성 단량체, 및 광가교 개시제의 함량이 너무 많은 경우, 고분자 함량이 증가하여 전해질 저항이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

[0074] 또한, 상기 유기 전해질; 광가교성 단량체; 광가교 개시제; 및 LATP계 무기 전해질, LSTP계 무기 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기 전해질;을 혼합하는 단계에서, 상기 유기 전해질과 광가교 단량체 및 광가교 개시제의 합량의 중량비(유기 전해질: 광가교 단량체 및 광가교 개시제의 합량)는, 2.5:1.0 이상 10.0:1.0 이하인 것일 수 있다. 전술한 바와 같이 상기 광가교 개시제는 광가교 반응을 개시하기에 충분한 소량만 첨가될 수 있으며, 중합되는 광가교 고분자의 함량이 너무 많은 경우 전해질 내 저항층의 증가로 전해질 저항이 증가하는 문제가 발생할 있다. 반대로 중합되는 광가교 고분자의 함량이 너무 적은 경우 복합전해질의 기계적 강도가 약해지고 구조 유지에 문제가 발생할 수 있다.

[0075] 상기 복합 전해질의 제조방법은, 상기 니트릴계 화합물, 에폭시계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 용매 및 이온성염을 혼합하여 유기 전해질을 수득하는 단계;에서, 선형 고분자를 더 혼합하는 것일 수 있다. 상기 선형 고분자에 관한 설명은 전술한 바와 같다.

[0076] 이에, 전술한 바와 같이 한편, 제조된 가교 고분자 매트릭스는 그물 구조 내 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 복합 전극의 유연성이 향상될 수 있다. 이에, 이를 전기화학 소자에 도입할 경우, 굽힘 (bending) 등의 응력에 강한 저항성을 보이는 한편, 성능의 저하는 효과적으로 방지될 수 있다. 이러한 특성으로부터, 상기 복합 전해질을 다양한 형태의 플렉서블 전자 기기에 적용할 수 있다.

[0078] 상기 이온성염은 리튬 이차 전지의 경우 리튬 비스(트리플루오로메탄)설포닐이미드 (Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimide, LiTFSI), 리튬 비스(퍼플루오로에틸)설포닐이미드 (Lithium Bis(perfluoroethyl) sulfonimide ), 리튬 테트라플루오로보레이트 (Lithium tetrafluoroborate), 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0079] 이외의 사용된 물질들의 구체적인 종류는 전술한 바와 같으므로 자세한 설명은 생략한다.

[0081] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 복합전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

[0082] 전술한 바와 같이, 이러한 복합 전해질을 포함하는 이차 전지는, 고온 안정성 및 고온에서의 높은 이온 전도도가 유지되면서, 유연하기 때문에, 플렉서블 스마트폰 등의 웨어러블(wearable) 전자 기기에 채용될 수 있다.

[0084] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] **실시예**

[0088] <u>실시예 1 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기전해질(LATP)</u>

[0089] 석시노니트릴(Succinonitrile, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Succinonitrile의 유기 전해질을 제조하였다.

[0090] 이후, 상기 유기 전해질과 광가교성 단량체인 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA, Aldrich), 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, HMPP, Aldrich)를 85:14.85:0.15 중량비로 혼합하여 유기 전해질

혼합물을 제조하였다.

[0091] 상기 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량기준으로 1.0:1.0 (유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)로 혼합하였다. 다음으로, 비드 밀링(bead milling)법을 이용하여 약 10분간 무기전해질을 분산시켰다.

[0092] 이 후, 혼합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 지지체에 캐스팅(casting)한 뒤, 자외선 램프(UV-lamp, Lichtzen)을 이용하여 피크강도 2000mW $cm^{-2}$로 10초간 자외선을 조사하여 복합 전해질을 제조하였다. 제조된 복합 전해질의 두께는 100um 였다.

[0094] <u>실시예 2 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기 전해질(LATP)</u>

[0095] 상기 실시예 1에서 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량 기준으로 1.5:1.0(유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 전해질을 제조하였다.

[0097] <u>실시예 3 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기 전해질(LATP)</u>

[0098] 상기 실시예 1에서 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량기준으로 2.0:1.0(유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)으로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 복합 전해질을 제조하였다.

[0100] <u>실시예 4 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기 전해질(LSTP)</u>

[0101] 석시노니트릴(Succinonitrile, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Succinonitrile의 유기 전해질을 제조하였다.

[0102] 이후, 상기 유기 전해질과 광가교성 단량체인 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA, Aldrich), 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, HMPP, Aldrich)를 85:14.85:0.15 중량비로 혼합하여 유기 전해질 혼합물을 제조하였다.

[0103] 상기 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량 기준으로 1.0:1.0 (유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)로 혼합하였다. 다음으로, 비드 밀링(bead milling)법을 이용하여 약 10분간 무기전해질을 분산시켰다.

[0104] 이 후, 혼합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 지지체에 캐스팅(casting)한 뒤, 자외선 램프(UV-lamp, Lichtzen)을 이용하여 피크강도 2000mW $cm^{-2}$로 10초간 자외선을 조사하여 복합 전해질을 제조하였다. 제조된 복합 전해질의 두께는 100um 였다.

[0106] <u>실시예 5 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기 전해질(LSTP)</u>

[0107] 상기 실시예 4에서 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량 기준으로 1.5:1.0 (유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)으로 혼합한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 같은 방법으로 복합 전해질을 제조하였다.

[0109] <u>실시예 6 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기 전해질(LSTP)</u>

[0110] 상기 실시예 4에서 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량기준으로 2.0:1.0(유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)으로 혼합한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 같은 방법으로 복

합 전해질을 제조하였다.

[0112] 실시예 7 : 유기전해질(tetra glyme+LiTFSI)+무기전해질(LATP)

[0113] 테트라글라임(Tetraglyme, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Tetraglyme의 유기 전해질을 제조하였다.

[0114] 이후, 상기 유기 전해질과 광가교성 단량체인 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA, Aldrich), 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, HMPP, Aldrich)를 85:14.85:0.15 중량비로 혼합하여 유기 전해질 혼합물을 제조하였다.

[0115] 상기 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량 기준으로 1.0:1.0 (유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)으로 혼합하였다. 다음으로, 비드 밀링(bead milling)법을 이용하여 약 10분간 무기전해질을 분산시켰다.

[0116] 이 후, 혼합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 지지체에 캐스팅(casting)한 뒤, 자외선 램프(UV-lamp, Lichtzen)을 이용하여 피크강도 2000mW $cm^{-2}$로 10초간 자외선을 조사하여 복합 전해질을 제조하였다. 제조된 복합 전해질의 두께는 100um 였다.

[0118] 실시예 8 : 유기전해질(tetra glyme+LiTFSI)+무기전해질(LSTP)

[0119] 테트라글라임(Tetraglyme, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Tetraglyme의 유기 전해질을 제조하였다.

[0120] 이후, 상기 유기 전해질과 광가교성 단량체인 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA, Aldrich), 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, HMPP, Aldrich)를 85:14.85:0.15 중량비로 혼합하여 유기 전해질 혼합물을 제조하였다.

[0121] 상기 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$SiO_2$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량 기준으로 1.0:1.0 (유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)으로 혼합하였다. 다음으로, 비드 밀링(bead milling)법을 이용하여 약 10분간 무기전해질을 분산시켰다.

[0122] 이 후, 혼합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 지지체에 캐스팅(casting)한 뒤, 자외선 램프(UV-lamp, Lichtzen)을 이용하여 피크강도 2000mW $cm^{-2}$로 10초간 자외선을 조사하여 복합 전해질을 제조하였다. 제조된 복합 전해질의 두께는 100um 였다.

[0124] 실시예 9 : 유기전해질(tetra glyme+LiTFSI)+선형고분자 +무기전해질(LATP)

[0125] 테트라글라임(Tetraglyme, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Tetraglyme의 유기 전해질을 제조하였다.

[0126] 이후, 상기 유기 전해질과 광가교성 단량체인 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA, Aldrich), 선형 고분자로서 폴리비닐리덴 플로라이드 코-헥사플루오로프로필렌 (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP), 광중합 개시제로서 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, HMPP, Aldrich)를 85:11.1375:3.75:0.1125 중량비로 혼합하여 유기 전해질 혼합물을 제조하였다. 상기 제조된 유기 전해질 혼합물에 $LiO_2$-$Al_2O_3$-$TiO_2$-$P_2O_5$ 무기전해질(구입처 : ㈜정관)을 중량 기준으로 1.0:1.0(유기 전해질 혼합물 : 무기전해질)으로 혼합하였다.

[0127] 다음으로, 비드 밀링(bead milling)법을 이용하여 약 10분간 무기전해질을 분산시켰다.

[0128] 이 후, 혼합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 지지체에 캐스팅(casting)한 뒤, 자외선 램프(UV-lamp,

Lichtzen)을 이용하여 피크강도 2000mW $cm^{-2}$로 10초간 자외선을 조사하여 복합 전해질을 제조하였다. 제조된 복합 전해질의 두께는 100um 였다.

[0130] 비교예 1 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)

[0131] 석시노니트릴(Succinonitrile, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Succinonitrile의 유기 전해질을 제조하였다.

[0133] 비교예 2 : 유기 전해질(tetra glyme+LiTFSI)

[0134] 테트라글라임(Tetraglyme, Aldrich))에 LiTFSI(Aldrich)를 첨가하여 1M LiTFSI in Tetraglyme의 유기 전해질을 제조하였다.

[0136] 비교예 3 : 유기 전해질(succinonitrile+LiTFSI)+무기 전해질($Al_2O_3$)

[0137] 무기전해질로 $Al_2O_3$(sumitomo chemical)을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 전해질을 제조하였다.

[0139] 비교예 4 : 유기 전해질(tetra glyme+LiTFSI)+무기전해질($Al_2O_3$)

[0140] 무기전해질로 $Al_2O_3$(sumitomo chemical)을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 7와 동일한 방법으로 복합 전해질을 제조하였다.

[0142] **실험예**

[0144] 실험예 1 : 광가교 전후 비교를 통한 가교반응 완료 확인

[0145] 상기 실시예 1에서, 광가교성 단량체의 가교반응을 확인 하기 위해 광가교 전, 후의 FT-IR (Platinum ATR, BRUKER)을 측정하여 비교하였다. 그 결과는 도 2에 나타내었으며, 광가교성 단량체에 포함되어 있는 c=c double bond의 peak이 가교 후 완전히 사라지며 가교 반응이 완료 된 것을 확인할 수 있다.

[0147] 실험예 2 : SEM 사진 관찰

[0148] 상기 실시예 1 및 실시예 4에서 제조된 복합 전해질의 모폴로지를 확인하기 위해 SEM(FE-SEM, Hitachi)을 측정하였다. 그 결과는 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0149] 측정 전, 복합 전해질 내 염을 제거하기 위해 DMC 용매를 이용하여 세척한 후 고온 진공 건조하여 샘플을 준비한다. SEM 측정 결과, 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 복합 전해질은 3차원 그물구조를 갖는 고분자 매트릭스 내 기공에 무기 전해질이 균일하게 분산된 및 유기 전해질이 충진되어 있는 모습을 관찰할 수 있고, 이에 따라 이온 이동 채널이 형성된 모습을 확인할 수 있다.

[0151] 실험예 3 : 이온 전도도 측정

[0152] 제조된 복합 전해질의 이온 전도도를 측정하기 위해 이온전도도 측정 셀을 제조하였다. 상기 실시예 1 내지 9, 상기 비교예 3, 및 비교예 4에서 제조된 복합전해질의 경우 18 pi 크기로 제조하여, 통상적인 제조 방법에 따라 코인 셀(coin cell)을 제조하였으며, 상기 비교예 1, 및 비교예 2의 경우 폴리에틸렌 분리막에 액체 상태의 유기 전해질을 주입하여, 통상적인 제조 방법에 따라 코인 셀(coin cell)을 조립하였다. 조립된 코인 셀을 저항

분석 장비를 이용하여 실시예 및 비교예의 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과는 도 5 내지 도 7에 나타내었다.

[0153] 도 5를 보면, 실시예 1 내지 실시예 3의 LATP계 무기 전해질 및 니트릴계 유기용매를 포함하는 유기전해질을 포함하는 복합 전해질의 경우, 무기전해질로서 알루미나를 사용한 비교예 3의 복합 전해질에 비해 고온에서 우수한 이온 전도도가 발현되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 유기전해질인 비교예 1의 경우, 실제 셀 적용 시 분리막(Celgard)을 포함할 경우, 매우 낮은 이온전도도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0155] 도 6을 보면, 실시예 4 내지 실시예 6의 LSTP계 무기 전해질 및 니트릴계 유기용매를 포함하는 유기전해질을 포함하는 복합 전해질의 경우, 무기전해질로서 알루미나를 사용한 비교예 3의 복합 전해질에 비해 고온에서 우수한 이온 전도도가 발현되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 유기전해질인 비교예 1의 경우, 실제 셀 적용 시 분리막(Celgard)을 포함할 경우, 매우 낮은 이온전도도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0157] 도 7을 보면, 실시예 7의 LSTP계 무기 전해질 및 에테르계 유기용매를 포함하는 유기전해질을 포함하는 복합 전해질의 경우, 무기전해질로서 알루미나를 사용한 비교예 4의 복합 전해질에 비해 고온에서 우수한 이온 전도도가 발현되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 선형고분자를 더 포함하는 경우에도 고온에서 우수한 이온 전도도가 발현되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 유기전해질인 비교예 2의 경우, 실제 셀 적용 시 분리막(Celgard)을 포함할 경우, 매우 낮은 이온전도도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0159] 다시 말해서, 실시예 1 내지 실시예 9의 복합 전해질은 공통적으로, 비이온전도성인 고분자 매트릭스 내 이온전도성 물질들(즉, 유기 전해질 및 무기 전해질)을 포함하고 있다. 따라서, 고분자 매트릭스와 무관하게, 실시예는 모두 상기 이온전도성 물질들에 의하여 높은 이온 전도도가 발현될 수 있다.

[0160] 특히, LSTP 또는 LATP계 무기 전해질이 포함된 복합 전해질의 경우 알루미나가 포함된 복합 전해질 대비 고온에서 우수한 이온 전도도가 발현되는 것을 확인할 수 있다.

[0162] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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.

## *부호의 설명*

[0163] 100 : 복합 전해질

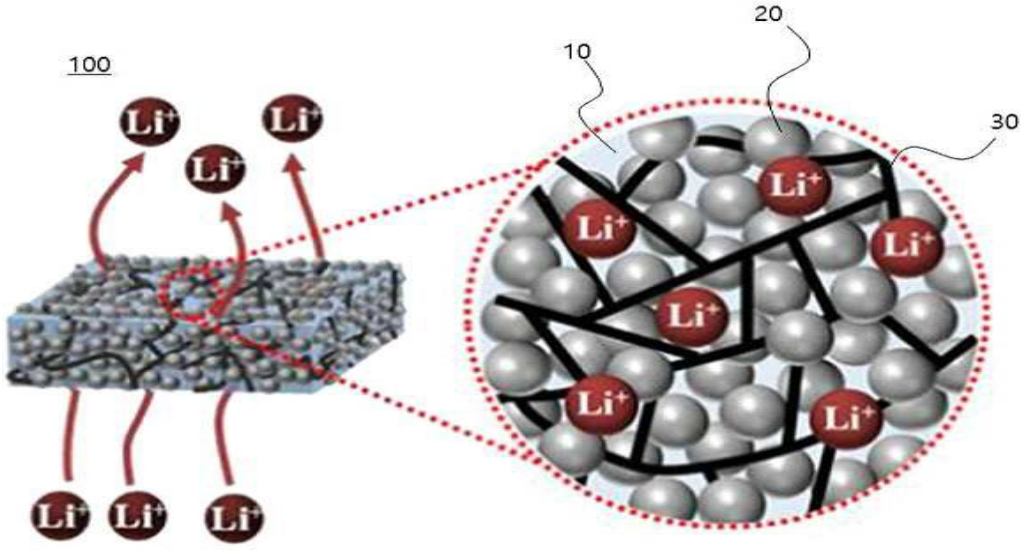
10 : 유기 전해질

20 : 무기 전해질

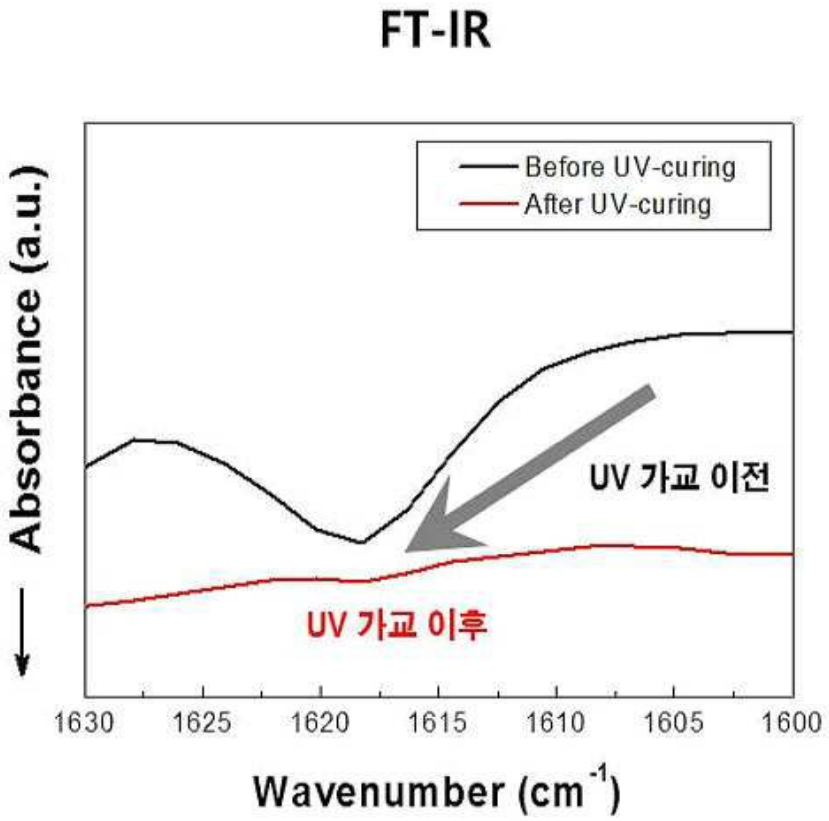
30 : 광가교성 고분자 매트릭스

도면

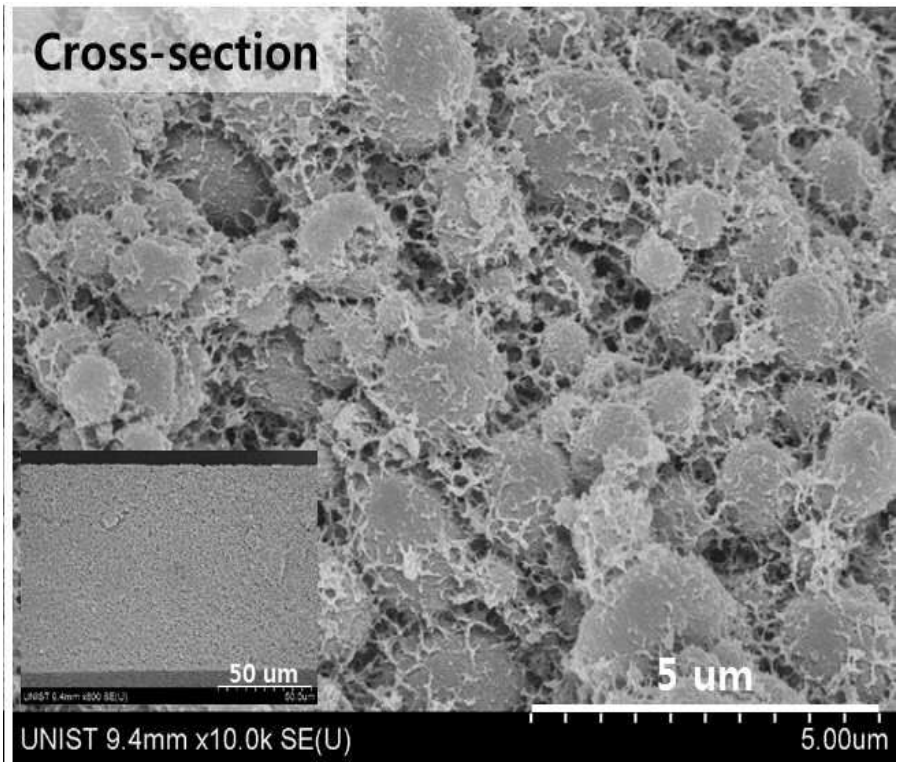
도면1


100
10
20
30
Li+

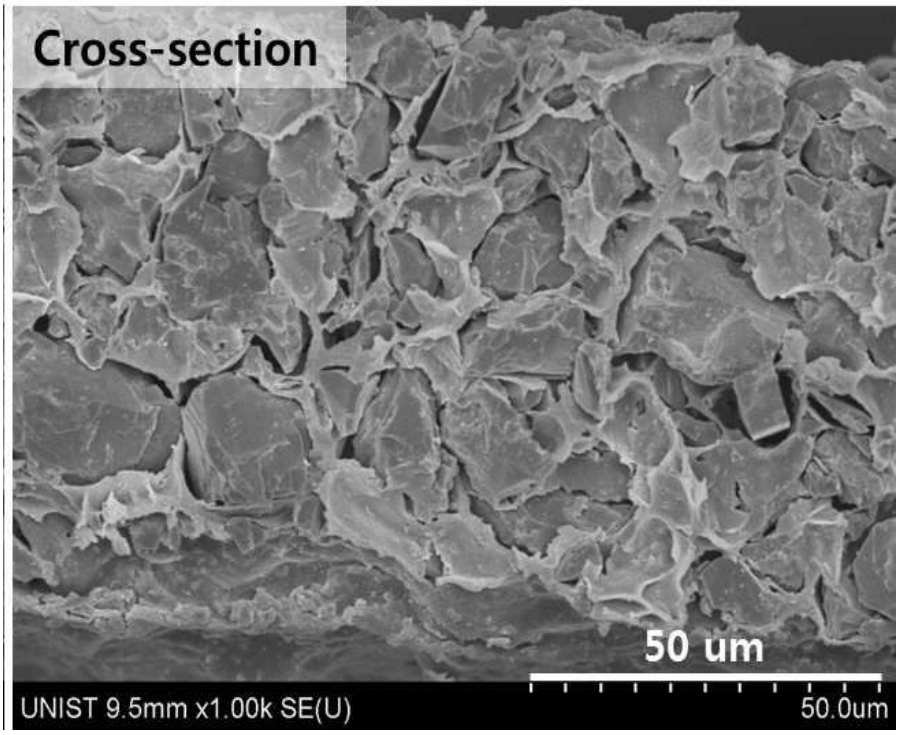
도면2


FT-IR
Before UV-curing
After UV-curing
UV 가교 이전
UV 가교 이후
Absorbance (a.u.)
1630
1625
1620
1615
1610
1605
1600
Wavenumber (cm-1)

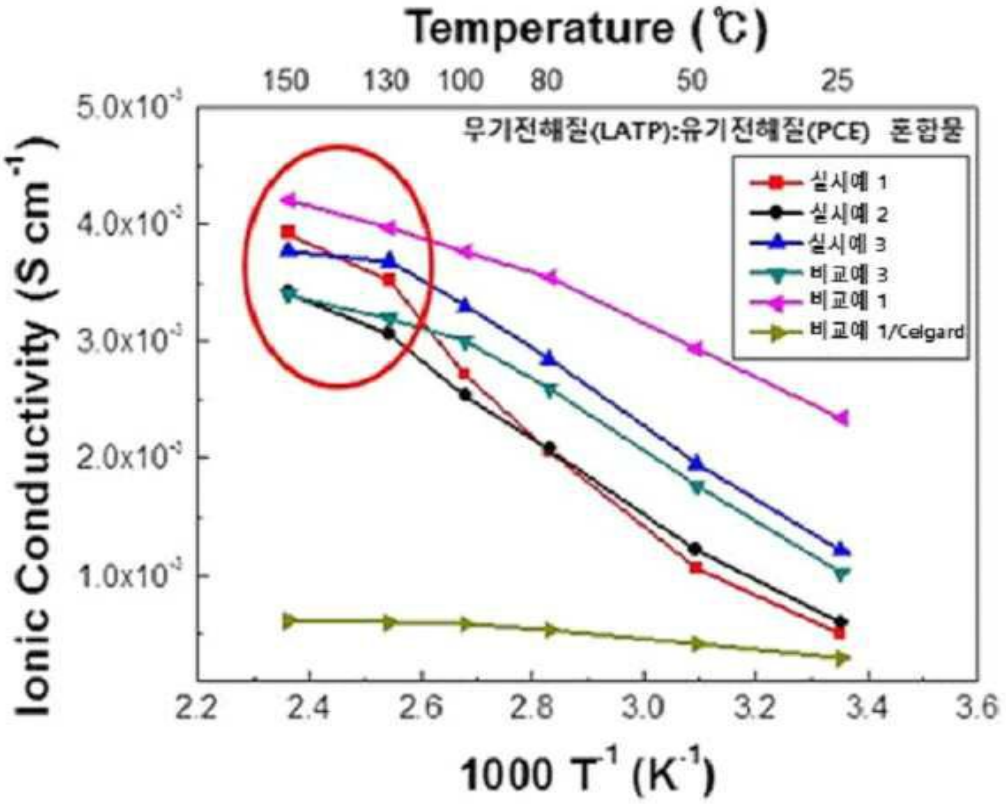
도면3


Cross-section
50 um
5 um
UNIST 9.4mm x10.0k SE(U)
5.00um

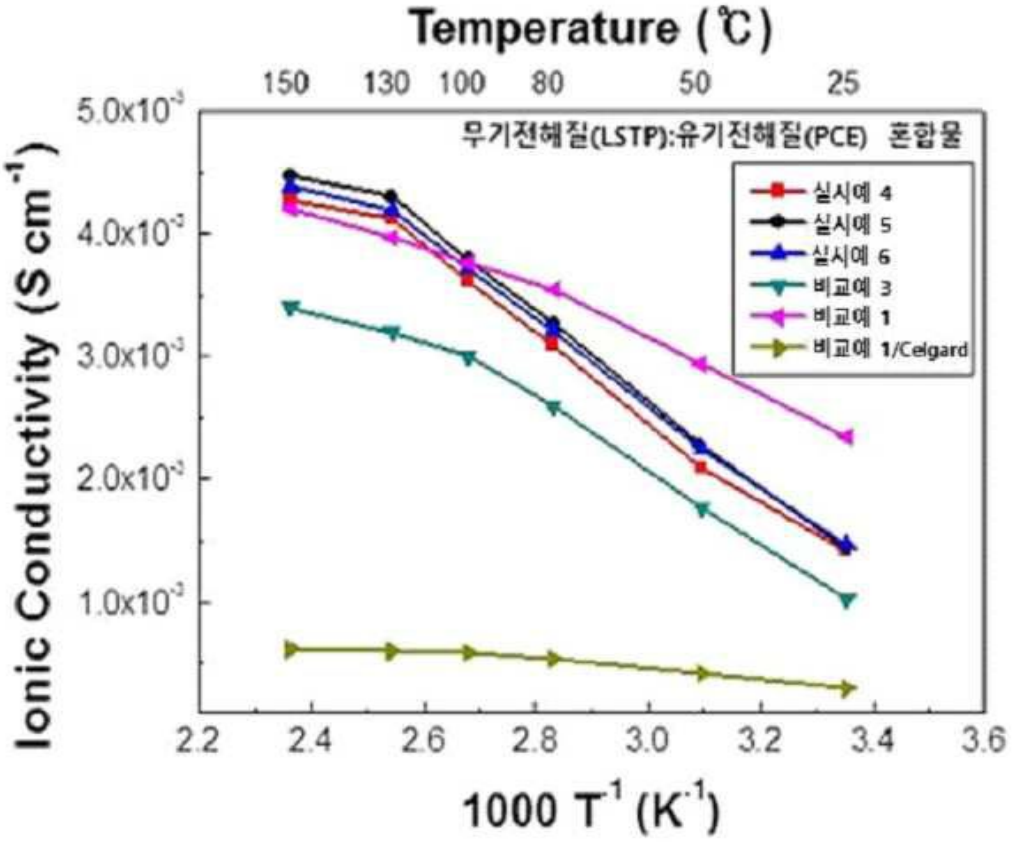
도면4


Cross-section
50 um
UNIST 9.5mm x1.00k SE(U)
50.0um

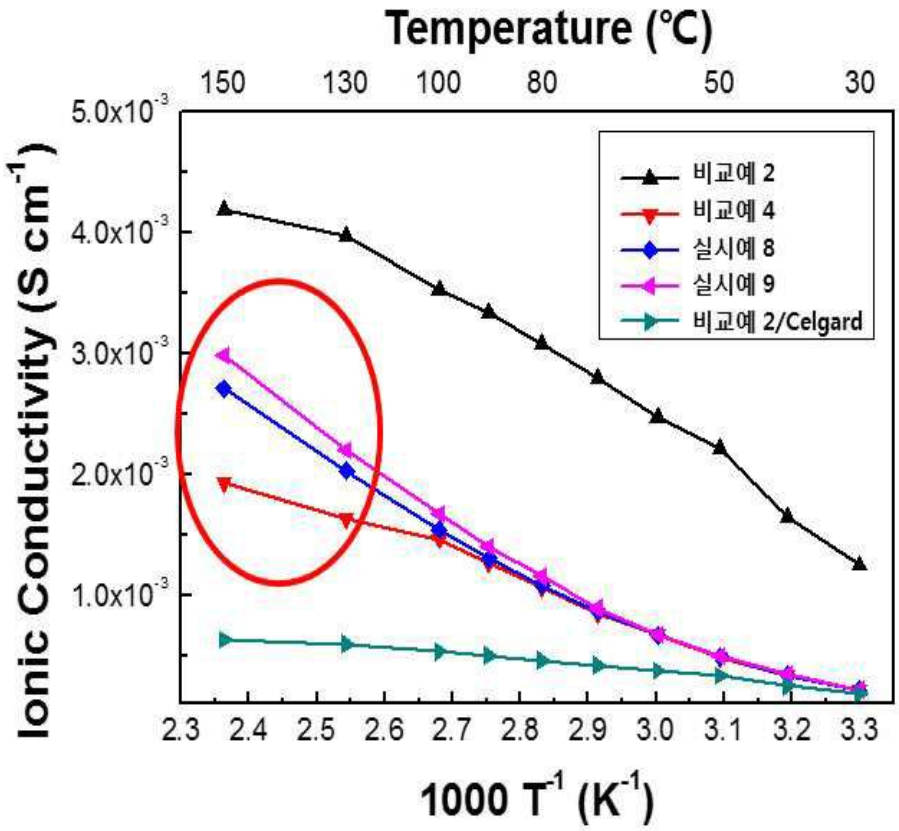
도면5


Temperature (℃)
150 130 100 80 50 25
무기전해질(LATP):유기전해질(PCE) 혼합물
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 3
비교예 1
비교예 1/Celgard
Ionic Conductivity (S cm-1)
5.0x10-3
4.0x10-3
3.0x10-3
2.0x10-3
1.0x10-3
2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6
1000 T-1 (K-1)

도면6


Temperature (℃)
150 130 100 80 50 25
무기전해질(LSTP):유기전해질(PCE) 혼합물
실시예 4
실시예 5
실시예 6
비교예 3
비교예 1
비교예 1/Celgard
Ionic Conductivity (S cm-1)
5.0x10-3
4.0x10-3
3.0x10-3
2.0x10-3
1.0x10-3
2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6
1000 T-1 (K-1)

도면7


Temperature (℃)
150
130
100
80
50
30
5.0x10-3
4.0x10-3
3.0x10-3
2.0x10-3
1.0x10-3
Ionic Conductivity (S cm-1)
비교예 2
비교예 4
실시예 8
실시예 9
비교예 2/Celgard
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
1000 T-1 (K-1)