(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0047917
(43) 공개일자 2024년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) *C08L 75/02* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0129419
(22) 출원일자 2023년09월26일
심사청구일자 2023년10월11일
(30) 우선권주장
1020220127083 2022년10월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
문정열
서울특별시 강서구 마곡동로 110 (마곡동)
최한솔
서울특별시 강서구 마곡동로 110 (마곡동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진동

전체 청구항 수 : 총 8 항

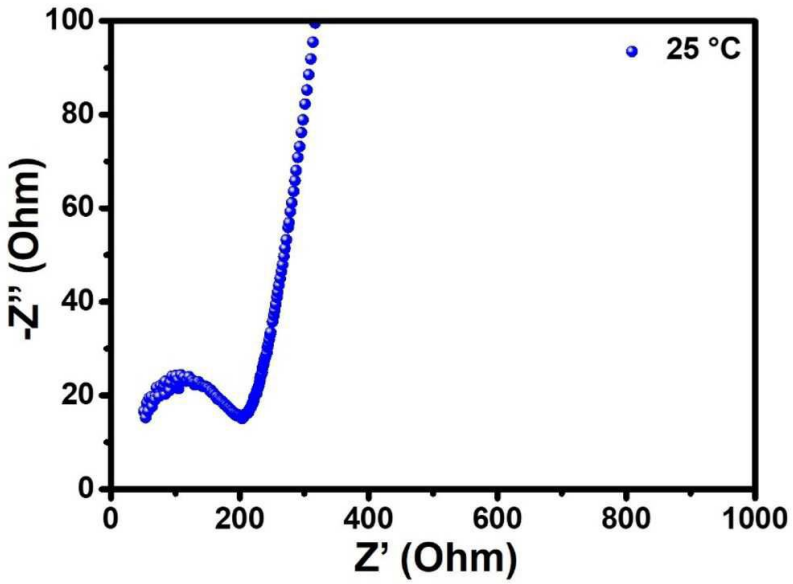
(54) 발명의 명칭 **고체 전해질 조성물, 이로부터 형성된 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 아민계 화합물; 다관능성 이소시아네이트; 및

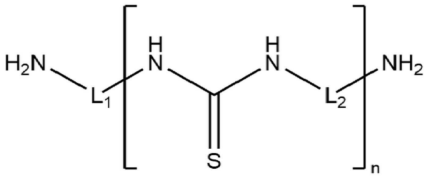
(뒷면에 계속)

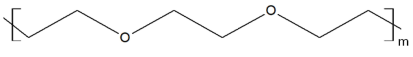
대 표 도 - 도1



리튬염;을 포함하고, 상기 리튬염의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 40~80 중량부이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{12}의 알킬렌기 또는 헤테로알킬렌기, C_3-C_{16}의 시클로알킬렌기 또는 시클로헤테로알킬렌기, C_6-C_{16}의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 및  중에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 n은 1 내지 5000의 범위 내의 자연수이며, m은 1 내지 200 의 범위 내의 자연수이다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/3859 (2013.01)
C08G 18/4808 (2013.01)
C08G 18/72 (2013.01)
C08L 75/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
김신
서울특별시 강서구 마곡동로 110 (마곡동)
서지훈
서울특별시 성북구 고려대로17가길 64
김빛가람
서울특별시 성북구 고려대로17가길 64

명 세 서

청구범위

청구항 1

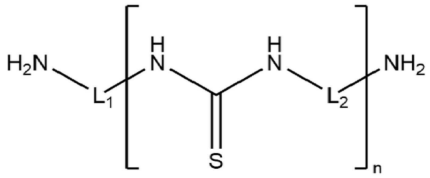
하기 화학식 1로 표시되는 아민계 화합물;

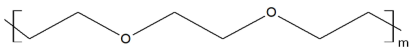
다관능성 이소시아네이트; 및

리튬염;을 포함하고,

상기 리튬염의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 40~80 중량부인, 고체 전해질 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{12}의 알킬렌기 또는 헤테로알킬렌기, C_3-C_{16}의 시클로알킬렌기 또는 시클로헤테로알킬렌기, C_6-C_{16}의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 및  중에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 n은 1 내지 5000의 범위 내의 자연수이며, m은 1 내지 200 의 범위 내의 자연수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다관능성 이소시아네이트는 트리페닐메탄-4,4,4-트리이소시아네이트(Triphenylmethane-4,4,4-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아네이토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene), 트리스(6-이소시아네이토헥실)이소시아누레이트(Tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate), 1,3,5-트리이소시아네이토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 및 폴리(헥사메틸렌디이소시아네이트)(Poly(hexamethylene diisocyanate))으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 고체 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다관능성 이소시아네이트의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 5~20중량부인 고체 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), Lithium perchlorate($LiClO_4$), Lithium nitrate($LiNO_3$) 및 Lithium hexafluorophosphate($LiPF_6$)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 고체 전해질 조성물.

청구항 5

제1항의 고체 전해질 조성물의 경화물을 포함하는 고체 전해질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 경화물은 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 온도에 따른 열변형(Strain) 곡선에서 적어도 2개의 변곡점을 가지는 것인 고체 전해질.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 경화물은 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 유리전이온도(Tg, Glass transition temperature) 보다 토폴로지 동결 전이온도(Tv, topology freezing transition temperature)가 더 높은 값을 가지는 것인 고체 전해질.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 고체 전해질, 양극 및 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체 전해질 조성물, 이로부터 형성된 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 구체적으로는 저온에서 결정화가 억제되어 이차전지의 저온 출력 특성이 개선되고 전기화학적 안정성이 향상된 것을 특징으로 하는 고체 전해질 및 이를 구성하는 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이온 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서 여러가지 방안들이 강구되고 있고 그중 하나가 음극에 리튬 금속을 사용하는 것이다. 그러나 리튬 금속 음극을 사용한 리튬 이온 전지는 충/방전시 발생되는 리튬 덴드라이트(dendrite) 현상으로 인해서 전지의 성능이 현저하게 저하되는 문제가 있다. 또한 기존의 리튬 이온 전지는 인화성의 액체 전해질을 사용함으로써 전지 안정성이 낮은 문제가 있어 왔다. 이를 개선하기 위해 이온전도도가 높고 전기화학적으로 안정도가 높은 고체전해질을 사용한 전고체 전지(solid-state battery)의 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 일반적으로 전고체 전지에서는 고체전해질 형성용 이온전도성 고분자로 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide)를 기본 단위로 하는 호모폴리머(homopolymer) 또는 코폴리머(copolymer)의 선형 고분자 또는 가교 고분자가 주로 이용되나 이러한 고분자는 결정화가 되기 쉬워 저온에서의 이온전도도가 낮아 전고체 전지의 출력 특성과 전기화학적인 특성을 저하시키는 문제가 있다.

[0005] 따라서, 저온에서의 출력 특성이 개선되면서도 이온전도도가 우수한 고체 전해질 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 공개특허 10-2023-0018141(2023.02.07.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬 이온의 이동도가 개선되고, 저온에서의 결정화가 억제되어 이온 전도도가 우수하고, 전기 화학적으로 안정성이 우수한 고체 전해질 조성물과 이로부터 형성된 고체 전해질을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 과제는 상술한 고체 전해질을 도입하여 저온에서의 출력 특성이 우수하면서도 전기 화학적 안정성 및 안전성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

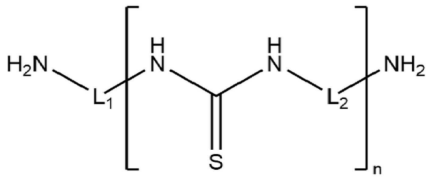
[0012] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아민계 화합물;

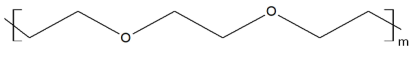
[0013] 다관능성 이소시아네이트; 및

[0014] 리튬염;을 포함하고,

[0015] 상기 리튬염의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 40~80 중량부인, 고체 전해질 조성물이다.

[0016] [화학식 1]

[0017] 

[0018] 상기 화학식 1에서 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{12}의 알킬렌기 또는 헤테로알킬렌기, C_3-C_{16}의 시클로알킬렌기 또는 시클로헤테로알킬렌기, C_6-C_{16}의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 및 

중에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 n은 1 내지 5000의 범위 내의 자연수이며, m은 1 내지 200 의 범위 내의 자연수이다.

[0020] 이 때, 상기 다관능성 이소시아네이트는 트리페닐메탄-4,4,4-트리이소시아네이트(Triphenylmethane-4,4,4-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아네이토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene), 트리스(6-이소시아네이토헥실)이소시아누레이트(Tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate), 1,3,5-트리이소시아네이토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 및 폴리(헥사메틸렌디이소시아네이트)(Poly(hexamethylene diisocyanate))으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0022] 또한, 상기 다관능성 이소시아네이트의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 5~20중량부일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 리튬염은 Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), Lithium perchlorate($LiClO_4$), Lithium nitrate($LiNO_3$) 및 Lithium hexafluorophosphate($LiPF_6$)으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을

포함할 수 있다.

[0026] 본 발명은 또한 상기 고체 전해질 조성물의 경화물을 포함하는 고체 전해질을 제공할 수 있다.

[0028] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 고체 전해질은 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 온도에 따른 열변형(Strain) 곡선에서 적어도 2개의 변곡점을 가지는 것일 수 있다.

[0030] 다른 예시에서, 본 발명에 따른 고체 전해질은 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 유리전이온도(Tg, Glass transition temperature) 보다 토폴로지 동결 전이온도(Tv, topology freezing transition temperature)가 더 높을 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시형태에서, 전술한 고체 전해질, 양극 및 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질은 결정화가 억제되어 리튬 이온의 이동도가 개선되고, 이온 전도도가 향상되며, 전기 화학적으로 안정성이 우수하여 리튬 이차 전지의 안정성 및 출력 향상에 기여할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 저온에서의 출력 특성이 우수하면서도 전기 화학적으로 안정성, 안전성이 우수하여 전기 자동차 등에 사용되기 적합한 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 실시예 1의 고체전해질의 Nyquist Plot을 나타낸 도면이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 고체전해질의 LSV 측정 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1의 LTN의 측정 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 1의 고체 전해질에 대하여, 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 온도에 따른 열변형(Strain) 곡선을 나타낸 도면이다.

도 5는 실험예 2의 실험 과정을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명하기에 앞서, 본 명세서에서 사용된 용어의 의미를 정의한다.

[0040] 본 명세서에서, “알킬기(alkyl group)”는 1가 지방족 탄화수소 그룹을 의미한다. 상기 알킬기는 선형(unbranched)과 분지형(branched)을 포함한다. 구체적인 탄소 수를 갖는 알킬기를 지정할 경우, 상기 탄소수를 갖는 모든 기하학적 이성질체를 포괄하는 것을 의미할 수 있다. 따라서 예를 들어 "부틸(butyl)"은 n-부틸, sec-부틸, 이소부틸(isobutyl), tert-부틸 및 시클로부틸(cyclobutyl)을 포괄하고, "프로필(propyl)"은 n-프로필, 이소프로필(isopropyl) 및 시클로프로필(cyclopropyl)을 포함하는 것을 의미할 수 있다. 상기 알킬기의 예시로, 메틸기(methyl), 에틸기(ethyl), 프로필기(propyl), 이소프로필기(isopropyl), n-부틸기(n-butyl), n-펜틸기(n-pentyl) 및 n-헥실기(n-hexyl)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본 명세서에서, “시클로알킬기(cycloalkyl group)”는 1가의 지방족 고리형 탄화수소 그룹을 의미한다. 상기

시클로알킬기는 예컨대 시클로부틸기(cyclobutyl), 시클로펜틸기(cyclopentyl), 시클로헥실기(cyclohexyl), 시클로헵틸기(cycloheptyl), 시클로옥틸기(cyclooctyl), 시클로노닐기(cyclononyl) 및 시클로데실기(cyclodecyl)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 또한, 본 명세서에서, "알킬렌기(alkylene group)"는 2가의 지방족 탄화수소 그룹을 의미한다. 상기 알킬렌기는 예컨대 메틸렌(methylene), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene), 부틸렌(butylene), 펜틸렌(pentylene) 및 헥실렌기(hexylene) 중에서 선택된 하나를 나타낸다. 그러나, 반드시 이에만 한정되는 것은 아니다.

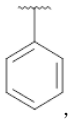
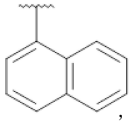
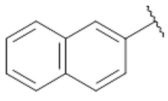
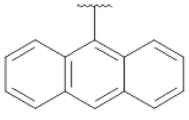
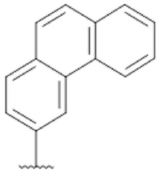
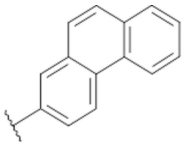
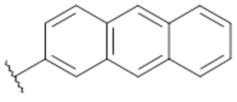
[0046] 본 명세서에서, "시클로알킬렌기(cycloalkylene group)"는 2가의 지방족 고리형 탄화수소 그룹을 의미한다. 2가의 결합팔의 위치 관계를 불문한다. 예를 들어, 1,2-시클로알킬렌기, 1,3-시클로알킬렌기, 1,4-시클로알킬렌기 및 1,5-시클로알킬렌기 등으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 시클로알킬렌기는 예컨대 1,2-시클로부틸렌기(1,2-cyclobutylene), 1,3-시클로부틸렌기(1,3-cyclobutylene), 1,2-시클로펜틸렌기(1,2-cyclopentylene), 1,3-시클로펜틸렌기(1,3-cyclopentylene), 1,2-시클로헥실렌기(1,2-cyclohexylene), 1,3-시클로헥실렌기(1,3-cyclohexylene), 1,4-시클로헥실렌기(1,4-cyclohexylene), 1,2-시클로헵틸렌기(1,2-cycloheptylene), 1,3-시클로헵틸렌기(1,3-cycloheptylene), 1,4-시클로헵틸렌기(1,4-cyclohelptylene), 1,2-시클로옥틸렌기(1,2-cyclooctylene), 1,3-시클로옥틸렌기(1,3-cyclooctylene), 1,4-시클로옥틸렌기(1,4-cyclooctylene), 및 1,5-시클로옥틸렌기(1,5-cyclooctylene) 중에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 명세서에서, "헤테로알킬기(heteroalkyl group)"는 알킬기의 탄소 사슬에서 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자(hetero atom)로 치환된 것을 의미한다.

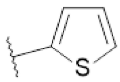
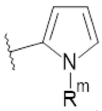
[0050] 본 명세서에서, "헤테로알킬렌기(heteroalkylene group)"는 알킬렌기의 탄소 사슬에서 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 치환된 것을 의미한다. 또한, C_a-C_b의 헤테로알킬렌기는 헤테로알킬렌기 중에서 탄소 원자 수가 a개 내지 b개인 헤테로알킬렌기를 의미한다.

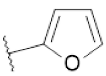
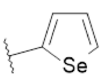
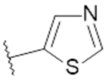
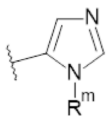
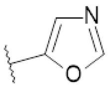
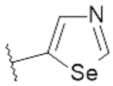
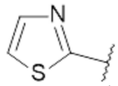
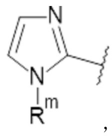
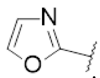
[0052] 본 명세서에서, "시클로헤테로알킬렌기(cycloheteroalkylene group)"는 시클로알킬기의 탄소 사슬에서 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자(hetero atom)로 치환된 것을 의미한다.

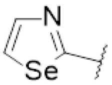
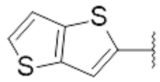
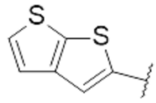
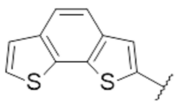
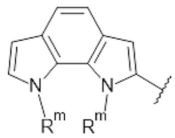
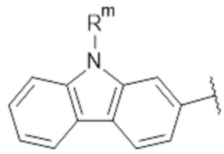
[0054] 본 명세서에서, "헤테로원자"는 탄소 및 수소 이외의 원자를 의미할 수 있으며, 예를 들어 산소, 질소 또는 황 등을 예시할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

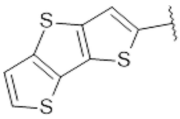
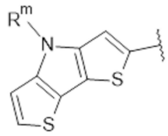
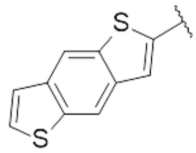
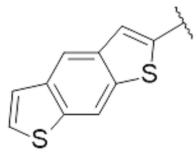
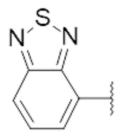
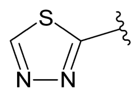
[0056] 본 명세서에서, "아릴기(aryl group)"는 1가의 공유 파이(π) 전자계를 가지고 있는 방향족(aromatic) 치환기로서, 1환계(monocyclic) 또는 2환 이상의 다환계(polycyclic)를 포함하고, 고리의 모든 원소가 탄소로 이루어진 것을 의미한다. 아릴기는 치환 및 비치환된 것을 모두 포함한다. 아릴기의 예에는  ,  ,  ,  ,  ,  및  가 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

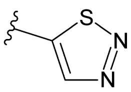
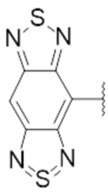
[0058] 본 명세서에서, “아릴렌기(arylene group)”는 2가의 방향족 치환기로서, 상기 아릴기에서 하나의 결합팔을 더 갖는 형태를 나타낸다.

[0060] 본 명세서에서 "헤테로아릴기(heteroaryl group)는 1가의 공유 파이 전자계를 갖고 있는 방향족 치환기로서, 고리를 이루는 원자 중 적어도 하나가 헤테로원자인 것을 의미한다. 헤테로아릴기의 예로  ,  ,

 ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,

 ,  ,  ,  ,  ,  ,

 ,  ,  ,  ,  ,  ,

 및  등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 여기서 R^m은 H, C_{1-20}의 알킬기 또는 C_3~C_{14}의 헤테로아릴기이다.

[0064] 또한, 본 명세서에서, “헤테로아릴렌기(heteroarylene group)”는 2가의 공유 파이 전자계를 갖는 방향족 치환기로서, 상기 헤테로아릴기에서 하나의 결합팔을 더 갖는 형태를 나타낸다.

[0066] 또한, 본 명세서에서 “비트리머”는 열경화성 고분자의 화학적 안정성과 열가소성 고분자의 가공성을 모두 나타내는 물질을 의미한다.

[0068] 본 명세서에서 “토폴로지 동결 전이온도(Tv)”는 “비트리머”에서 동적 가역반응이 급격하게 일어나는 온도를 말하며, Tv 이상에서는 토폴로지가 재배열될 수 있고, Tv 미만에서는 동적 가역반응이 매우 느리게 진행되면서 전형적인 열경화성을 가지게 된다.

[0070] 이하, 구체적인 실시형태를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 이는 본 명세서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 실시예의 다양한 변경 (modifications), 균등물 (equivalents), 및/또는 대체물 (alternatives)을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다.

[0072] 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하고, 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명할 수 있다.

[0074] 본 명세서에서, "가진다", "가질 수 있다", "포함한다", 또는 "포함할 수 있다" 등의 표현은 해당 특징 (예: 수치, 기능, 동작, 또는 부품 등의 구성요소)의 존재를 가리키며, 추가적인 특징의 존재를 배제하지 않는다.

[0076] 본 명세서에서, "A 또는 B", "A 또는/및 B 중 적어도 하나", 또는 "A 또는/및 B 중 하나 또는 그 이상" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. 예를 들면, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", 또는 "A 또는 B 중 적어도 하나"는, (1) 적어도 하나의 A를 포함, (2) 적어도 하나의 B를 포함, 또는 (3) 적어도 하나의 A 및 적어도 하나의 B 모두를 포함하는 경우를 모두 지칭할 수 있다.

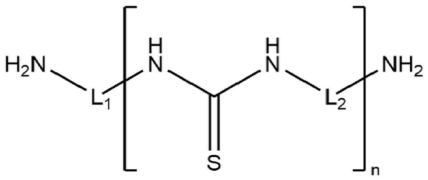
[0078] 이하, 본 발명의 구성 및 효과에 대하여 상세하게 설명한다.

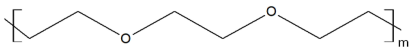
[0080] 1. 고체 전해질 조성물

[0081] 본 발명자들은 종래의 전고체 전지용 고체 전해질에 있어서, 이온전도성 고분자가 저온에서 결정화가 발생하여 저온에서의 이온 전도도가 현저히 감소하는 등 이차 전지의 출력이 나빠지는 문제점을 해결하기 위해 본 발명을 개발하기에 이르렀다.

[0083] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 아민계 화합물; 다관능성 이소시아네이트; 및 리튬염;을 포함하고, 상기 리튬염의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 40~80 중량부일 수 있다.

[0085] [화학식 1]

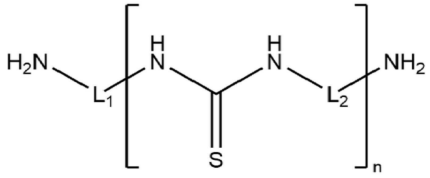
[0086] 

[0087] 상기 화학식 1에서 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{12}의 알킬렌기 또는 헤테로알킬렌기, C_3-C_{16}의 시클로알킬렌기 또는 시클로헤테로알킬렌기, C_6-C_{16}의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 및  중에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 n은 1 내지 5000의 범위 내의 자연수이며, m은 1 내지 200 의 범위 내의 자연수이다.

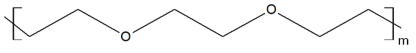
[0089] 1) 아민계 화합물

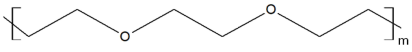
[0090] 본 발명에 따른 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 아민계 화합물을 포함할 수 있다.

[0092] [화학식 1]



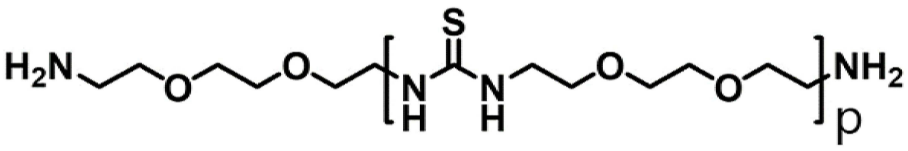
[0093]

[0094] 상기 화학식 1에서 L_1 및 L_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{12}의 알킬렌기 또는 헤테로알킬렌기, C_3-C_{16}의 시클로알킬렌기 또는 시클로헤테로알킬렌기, C_6-C_{16}의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 및  중에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 n은 1 내지 5000의 범위 내의 자연수이며, m은 1 내지 200 의 범위 내의 자연수이다.

[0095] 바람직하게, 상기 화학식 1에서 L_1 및 L_2는  일 수 있고, 상기 n은 20 내지 3000의 범위 내의 자연수이며, m은 1 내지 10 의 범위 내의 자연수일 수 있다.

[0096] 가장 바람직하게, 상기 아민계 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0097] [화학식 2]



[0098]

[0099] 상기 화학식 2의 p는 1 내지 5000의 범위 내의 자연수일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 3000, 더욱 바람직하게는 40 내지 2000의 범위 내의 자연수일 수 있다.

[0100] 상기 아민계 화합물은 주쇄 내에 티오우레아 구조를 포함할 수 있다. 상기 티오우레아 구조는 후술하는 고체 전해질의 헤테로 원자와의 상호 작용을 통해 비선형 구조를 유도할 수 있으며, 결합 교환이 가능한 동적 공유 결합을 형성할 수 있다. 이를 통해 상기 아민계 화합물을 포함하는 고체 전해질 조성물로부터 형성한 전해질은 높은 유연성과 동시에 우수한 자기치유 특성을 가질 수 있다.

[0102] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량평균분자량은 1,000 ~1,000,000g/mol 일 수 있고, 바람직하게는 3,000~700,000 g/mol일 수 있고, 더욱 바람직하게는 5,000~400,000 g/mol일 수 있다.

[0103] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량평균분자량이 1,000g/mol 미만인 경우, 고체 전해질로서의 기계적 물성이 감소하여 전해질의 전기화학적 안정성이 저하되는 문제가 있을 수 있으며, 1,000,000g/mol을 초과하는 경우 전해질의 이온전도도가 감소하고 저온에서의 결정화도가 증가하여 전지의 출력이 감소하게 되는 문제가 있을 수 있다.

[0105] 2) 다관능성 이소시아네이트

[0106] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 다관능성 이소시아네이트를 포함할 수 있다. 상기 다관능성 이소시아네이트는 전술한 화학식 1의 화합물의 아민기와 결합하여 우레아 결합을 형성할 수 있으며, 복수의 우레아 결합을 통해 그물형 구조를 형성할 수 있다.

[0108] 본 발명에서, 다관능성 이소시아네이트는 트리페닐메탄-4,4,4-트리이소시아네이트(Triphenylmethane-4,4,4-triisocyanate), 1,3,5-트리이소시아네이토-2-메틸벤젠(1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene), 트리스(6-이소시아네이토헥실)이소시아누레이트(Tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate), 1,3,5-트리이소시아네이토-2,4,6-트리메틸벤젠(1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene) 및 폴리(헥사메틸렌디이소시아네이

트)(Poly(hexamethylene diisocyanate))으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리(헥사메틸렌디이소시아네이트)(Poly(hexamethylene diisocyanate))일 수 있다.

[0110] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물의 다관능성 이소시아네이트는, 아민계 화합물 100중량부 기준 5~20중량부일 수 있고, 바람직하게는 아민계 화합물 100중량부 기준 8~18중량부일 수 있고, 더욱 바람직하게는 아민계 화합물 100중량부 기준 10~15중량부일 수 있다.

[0112] 상기 다관능성 이소시아네이트의 함량이 아민계 화합물 100중량부 기준 5중량부 미만이면, 충분한 가교 네트워크를 형성하지 못해 고체상의 전해질을 형성하지 못할 수 있으며, 20 중량부를 초과하면, 가교 밀도가 과도하게 높아져 이온전도성이 낮은 경우가 발생할 수 있다.

[0114] 3) 리튬염

[0115] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지 내의 전해질 염으로서 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 이온을 전달하기 위한 매개체로 기능할 수 있으며, 리튬 양이온(Li+)을 포함하고, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, ClO_4^-, BF_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 반드시 이것에만 한정되는 것은 아니다.

[0117] 상기 리튬염의 예시로 Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), Lithium perchlorate($LiClO_4$), Lithium nitrate($LiNO_3$), Lithium hexafluorophosphate($LiPF_6$) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0119] 상기 리튬염의 함량은 아민계 화합물 100중량부 기준 40~80 중량부일 수 있고, 바람직하게는 45~75중량부일 수 있고, 더욱 바람직하게는 60~70중량부일 수 있다.

[0121] 본 발명의 고체 고분자 전해질 조성물은 상기 범위의 함량으로 리튬염을 포함함으로써, 고체 고분자 전해질 조성물 중에 존재하는 리튬 양이온의 증가로 인해 높은 리튬 양이온(Li+)의 이온 전달 특성(즉, 양이온 수송률(transference number))을 확보할 수 있고, 리튬 이온의 확산 저항 감소 효과를 달성하여 사이클 용량 특성 향상 효과를 구현할 수 있다.

[0122] 본 발명에서, 리튬염의 함량이 아민계 화합물 100중량부 기준 40 중량부 미만이면, 상대적으로 낮은 리튬 이온의 함량으로 인하여 리튬 이온의 충분한 이온 전도도를 확보하기 어렵다. 또한, 리튬염의 함량이 아민계 화합물 기준 80 중량부를 초과하면, 리튬염이 고분자 매트릭스 내에 용매화되지 않고 이온쌍(ion-pair)을 이루는 리튬염이 다량 존재하게 되어 효과상의 큰 증가는 없으며 경제적으로 불리하므로 상기 함량 범위 내에서 목적에 맞게 적절히 조절하는 것이 바람직하다.

[0124] 4) 용매

[0125] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질 조성물은 점도를 조절할 필요가 있거나 사용하는 단량체간의 용해성을 향상시키기 위해 유기용매를 더 포함할 수 있다. 사용할 수 있는 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴(Acetonitrile), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸술폭시드(DMSO), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디클로로메탄 (Dichloromethane), 아세

톤(Acetone), 이소프로필알콜(Isopropyl alcohol), 메틸에틸케톤(MEK) 등이 있으며, 반드시 이에 국한된 것은 아니며, 이들 중 1종이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0127] 5) 촉매

[0128] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 촉매를 더 포함할 수 있으며, 상기 촉매는 염기 촉매(base catalyst)일 수 있다.

[0130] 상기 염기촉매(base catalyst)의 예시로, 디부틸틴다라울레이트(Dibutyltin dilaurate), 1,5,7-트라이아자바이사이클로[4.4.0]데크-5-엔 (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, TBD), 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운덱-7-엔 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU), 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔 (1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene, DBN), 4-디메틸아미노피리딘 (4-Dimethylaminopyridine, DMAP), 트리에틸아민 (Triethylamine, TEA), 트리뷰틸아민 (Tributylamine, TBA) 및 트리옥틸아민 (Trioctylamine, TOA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0132] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물이 염기 촉매를 포함하는 경우, 상기 염기 촉매는 전체 조성물을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%의 범위 내로 포함될 수 있다.

[0134] 2. 고체 전해질

[0135] 또한, 본 발명은 상기 고체 전해질 조성물의 경화물을 포함하는 고체 전해질을 제공한다.

[0137] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 고체 전해질은 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 온도에 따른 열변형(Strain) 곡선에서 적어도 2개의 변곡점을 가지는 것일 수 있다.

[0138] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 전해질은 동적 결합을 통해 형성된 네트워크 구조를 포함할 수 있으며, 이로 인해 본 발명에 따른 고체 전해질은 일반적인 열경화성 고분자와 다른 특성을 가질 수 있다. 그 중 하나로 본 발명에 따른 고체 전해질은 두가지 전이 온도를 가질 수 있다. 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 고체 전해질에 대하여 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 온도에 따른 열변형(Strain) 곡선을 도시한 것이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 전해질은 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 온도에 따른 열변형(Strain) 곡선에서 2개의 변곡점을 가질 수 있다.

[0140] 상기 변곡점은 본 발명에 따른 고체 전해질이 서로 다른 온도에서 뚜렷한 물리적 특성을 가지는 것을 의미할 수 있으며, 두가지 전이 온도를 가지는 것을 의미할 수 있다. 그중 하나는 유리전이온도(Tg)로 고분자 사슬의 분절 운동이 발생하여 강성 상태에서 성형 가능한 상태로 변화하는 온도이며, 다른 하나는 토폴로지 동결 전이온도(Tv)로 빠른 결합 교환이 발생하여 고분자가 점탄성 고체에서 점탄성 액체로 변하는 온도일 수 있다. 본 발명에 따른 고체 전해질은 토폴로지 동결 전이온도(Tv)를 가지는 것으로, 이른바 비트리머(Vitrimer)의 특성을 가질 수 있으며, 높은 이온 전도도와 함께 자기치유능을 가질 수 있다.

[0141] 또한 도 4에 나타난 바와 같이, 딜라토미터(Dilatometry)를 통해 측정한 유리전이온도(Tg, Glass transition temperature)와 토폴로지 동결 전이온도(Tv, topology freezing transition temperature)의 관계에서, 본 발명에 따른 고체 전해질은 유리전이온도(Tg, Glass transition temperature) 보다 토폴로지 동결 전이온도(Tv, topology freezing transition temperature)가 높은 것일 수 있다.

[0143] 상기 고체 고분자를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에서 통상적으로 알려진 방법을 통하여 상기 조성물 내의 단량체들을 중합 및 가교시켜 조성물을 경화시킬 수 있다.

[0145] 구체적으로, 상기 고체 전해질 조성물을 필름 또는 전극의 표면에 코팅하고, 상기 고체 전해질 조성물을 자외선 조사에 의하여 경화하거나, 열처리를 통해 경화하는 단계를 거쳐 고체 전해질을 제조할 수 있다.

[0147] 상기 코팅 방법은 슬롯 다이, 그라비아 코팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 캐스팅, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 인쇄 등 공지된 코팅 방법을 이용할 수 있다.

[0149] 이러한 방법에 의하여 제조되는 본 발명에 따른 고체 전해질은 낮은 온도에서도 높은 이온전도도를 나타낼 수 있다.

[0151] 4. 리튬 이차 전지

[0152] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 및 본 발명에 따른 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0154] 상기 리튬 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 양극 상에 상기 고체 전해질 조성물을 도포한 후 상기 조성물을 경화하고 음극을 적층하여 제조할 수 있다.

[0156] 1) 양극

[0157] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0159] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO2, LiMn2O4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y}MnYO2$(여기에서, 0<Y<1), LiMn2-zNizO4(여기에서, 0<Z<2) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, LiNi1-Y1CoY1O2(여기에서, 0<Y1<1) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, LiCo1-Y2MnY2O2(여기에서, 0<Y2<1), LiMn2-z1Coz1O4(여기에서, 0<Z1<2) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, Li(NipCoqMnr1)O2(여기에서, 0<p<1, 0<q<1, 0<r1<1, p+q+r1=1) 또는 Li(Nip1Coq1Mnr2)O4(여기에서, 0<p1<2, 0<q1<2, 0<r2<2, p1+q1+r2=2) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, Li(Nip2Coq2Mnr3MS2)O2(여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, 0<p2<1, 0<q2<1, 0<r3<1, 0<s2<1, p2+q2+r3+s2=1이다)) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[0161] 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO2, LiMnO2, LiNiO2, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면 Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2, Li(Ni0.6Mn0.2Co0.2)O2, Li(Ni0.5Mn0.3Co0.2)O2, Li(Ni0.7Mn0.15Co0.15)O2 및 Li(Ni0.8Mn0.1Co0.1)O2 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, Li(Ni0.8Co0.15Al0.05)O2 등)일 수 있다.

[0163] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0165] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러

리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.

[0169] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0171] 상기 양극 슬러리는 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0173] 2) 음극

[0174] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[0176] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0178] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0180] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0182] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5,

$Li_xFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$, 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\leq 1$; $1\leq y\leq 3$; $1\leq z\leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.

[0184] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0<x\leq 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리토 금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0186] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

[0188] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[0190] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0192] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 양극 제조 시 사용된 도전재와 동일하거나, 상이한 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0194] 음극 활물질 슬러리에는 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0196] 상기와 같은 양극 음극 및 본 발명에 따른 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지는 고체 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 유지하면서도 저온에서 전해질의 결정화가 일어나는 것이 억제되어 저온에서도 전지의 출력이 크게 저하되지 않으며 우수한 리튬 이온 이동도, 우수한 이온 전도도를 견지할 수 있는 장점이 있다.

[0198] 이하에서는, 구체적인 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 실시예의 범위로 한정되는 것을 의미하는 것은 아니며, 실시예는 단지 본 발명의 구체적인 적용예로서 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 통상의 기술자는 본 발명의 청구범위에 기재된 범위에서 구성을 변경, 삭제, 또는 부가하여 동일한 기술적 사상을 구현할 수 있음을 이해하여야 할 것이다.

[0200] **제조예: 티오우레아 화합물의 합성**

[0201] 자기 교반 막대가 있는 바이알에 DMF(N,N-Dimethylformamide, anhydrous) 50mL와 BAEE(1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane) 15.5g을 차례로 넣은 후, 교반 하에 TCDI(1.1'-Thiocarbonyldiimidazole) 17.8g을 첨가하였다. 플라스크를 밀봉하고 25℃를 유지시킨 채 24시간 교반 한 후 용액을 100mL의 Chloroform으로 희석하고 과량의 에테르(1.5L)에 침전시켰다. 이후 용해-침전 과정을 3회 반복하였다. 생성된 침전물을 탈기 후 진공하에 140℃에서 밤새 건조 시켜 황색 고체(13g, 65%, PTU)를 수득 하였고, 수득된 고체의 중량평균분자량은 약 14,000 g/mol이었다.

[0203] **실시예 1**

[0204] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.025g(12.5중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.125g(62.5중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0206] **실시예 2**

[0207] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.025g(12.5중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.16g(80중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0209] **실시예 3**

[0210] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.025g(12.5중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.08g(40중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0212] **실시예 4**

[0213] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.01g(5중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.125g(62.5중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0215] **실시예 5**

[0216] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.04g(20중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.125g(62.5중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0218] **비교예 1**

[0219] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.025g(12.5중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.18g(90중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0221] **비교예 2**

[0222] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.025g(12.5중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.06g(30중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃ 진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0224] **비교예 3**

[0225] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.002g(1중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.125g(62.5중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0227] **비교예 4**

[0228] 폴리티오우레아에 이소시아네이트 가교제와 리튬염을 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였다. 제조예에서 제조한 PTU 0.2g(100중량부)을 DMF 2mL에 녹인 후, PHDI(polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25℃) 0.06g(30중량부) 및 DD(Dibutylyin Dilaurate) 0.001g을 첨가 후 균일하게 섞어 준 후 LiTFSI(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.125g(62.5중량부)을 첨가하였다. 상기 용액을 테프론 플레이트 ($2x4cm^2$)상에 캐스팅한 후, 30℃진공 오븐에서 충분히 탈기 및 건조하였다. 이를 60℃에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후, 100℃에서 24시간 동안 경화시켜, 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0230] **비교예 5.**

[0231] 이온전도성 고분자로 폴리에틸렌옥사이드 (PEO, Mw. 400,000)와 리튬염으로 LiTFSI를 사용하고 폴리에틸렌옥사이드 0.2g(100중량부), LiTFSI 0.125g(62.5중량부)을 혼합하고, 볼밀을 사용하여 기계적으로 혼합하고 압력

9,000kgf, 온도 170℃, 시간 10분동안 가압하여 150 ㎛ 두께의 고체 전해질 필름을 제조하였다.

[0233] **실험예 1: 전기화학적 특성 확인**

[0234] 1) 이온전도도의 측정

[0235] 앞서 제조된 고분자 전해질에 대하여 전기화학 임피던스 측정법(Electrochemical impedance spectroscopy(EIS))을 이용하여 이온전도도를 수학식 1을 통해 계산하였다. 1MHz~1Hz의 주파수 영역에서 10mV의 진폭(amplitude)의 교류를 이용하여 측정하였다. 측정 시 스테인리스 스틸(stainless steel, SS)을 이용하여 2장의 SUS(Steel Use Stainless) 판 사이에 고체 전해질 필름을 적층하여, 대칭셀(SS/SPE/SS) 형태의 CR2032 코인셀을 제조하였다. Ivium n-Stat electrochemical analyzer 장비로 CR2032 코인셀의 임피던스를 측정하여 임피던스 궤적의 반원이나 직선이 실수측과 만나는 교점으로부터 벌크 전해질의 저항을 구하고 샘플의 넓이와 두께로부터 고체 전해질 필름의 이온전도도를 계산하였다. 실시예 1의 고체 전해질의 Nyquist Plot은 도 1과 같으며, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 고체 전해질의 이온전도도를 수학식 1을 통해 계산하여 아래의 표 1에 나타내었다.

[0237] [수학식 1]

[0238] $$\sigma = \frac{1}{R}\frac{t}{A}$$.

[0239] σ: 이온전도도(S/cm)

[0240] R: 임피던스 궤적과 실수축과의 교점

[0241] A: 고체 고분자 전해질막의 넓이

[0242] t: 고체 고분자 전해질막의 두께

[0244] 2) 전기화학적 안정성 측정

[0245] 전기화학적 안정성 측정은 SUS를 측정전극으로 하고 리튬 금속을 대전극으로 하여 이들 전극 사이에 제조된 고체 전해질 필름을 삽입하여 코인셀을 제조하고, 10mV/s의 스캔율로 하여 6V까지 선형주사 전압전류법 (Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 통하여 전기화학적 측정을 하였다. 도 2는 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 LSV 측정 결과를 나타낸 것이며, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 전기화학적 안정성을 표 1에 정리하였다.

[0247] 3) Lithium transference number(LTN) 측정

[0248] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고체 전해질에 대하여 Lithium cation의 이동도를 측정하였다. Ivium n-Stat electrochemical analyzer 장비를 이용하였고, 10mV의 전압을 가하였다. 측정시 리튬 금속 디스크의 사이에 고체 전해질을 배치하여 대칭셀 (Li/SPE/Li)형태의 셀을 사용하였다. LTN은 다음과 같은 수학식 2에 의해 계산될 수 있다.

[0250] [수학식 2]

[0251] $LTN = I_{ss}(V-I_0R_0)/I_0(V-I_{ss}R_{ss})$

[0252] I_0 : 초기 전류

[0253] I_{ss} : Polarization후 전류

[0254] R_0 : Polarization 전 저항

[0255] R_{ss} : Polarization후 저항

[0257] 도 3은 실시예 1의 LTN의 측정예를 나타낸 것이며, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 LTN을 표 1에 정리하였다.

표 1

[0258]

구분	혼합비(중량부)			이온전도도 (mS/cm)	전기화학적 안정성 (v)	LTN
	폴리티오우레아(PTU) (중량부)	다관능 이소시아네이트 (중량부)	리튬염 (중량부)			
실시예 1	100	12.5	62.5	0.4	4.5	0.42
실시예 2	100	12.5	80	0.1	4.5	0.40
실시예 3	100	12.5	40	0.3	4.5	0.41
실시예 4	100	5	62.5	0.2	4.5	0.42
실시예 5	100	20	62.5	0.1	4.7	0.41
비교예 1	100	12.5	90	0.05	4.1	0.40
비교예 2	100	12.5	30	0.005	4.2	0.38
비교예 3	100	1	62.5	ND	ND	ND
비교예 4	100	30	62.5	0.003	4.5	0.33

구분	혼합비 (중량부)		이온전도도 (mS/cm)	전기화학적 안정성 (v)	LTN
	이온전도성 고분자(PEO) (중량부)	리튬염 (중량부)			
비교예 5	100	62.5	0.0006	4.2	0.32

[0259] 표 1에서 나타난 바와 같이 본원발명의 함량 범위에 따른 실시예 1 내지 5의 고체 전해질이 본원발명의 함량 범위를 벗어난 비교예 1, 2 및 4의 고체 전해질보다 높은 이온전도도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0260] 또한, 비교예 3은 이소시아네이트의 함량이 매우 낮아, 필름의 형성이 용이하지 않음을 확인할 수 있다.

[0261] 또한, 실시예 1 내지 5의 고체 전해질의 고체 전해질이 비교예 5의 고체 전해질보다 높은 이온전도도를 가지는 것을 알 수 있다. 이는 티오우레아의 지그재그 배열에 의한 고분자 Chain간의 비정형성으로 고분자 Chain의 Segmental motion이 유리하여 이온전도 특성이 높게 나타나는 것으로 생각된다. 이에 반해 비교예 1의 경우 고분자 chain간의 결정성이 높아서 리튬이온의 전달이 방해를 받음으로써 낮은 이온전도성이 나타나는 것으로 사료된다.

[0263] 전기화학적 안정성의 경우 본원발명의 함량 범위에 따른 실시예 1 내지 5의 고체 전해질이 본원발명의 함량 범위를 벗어난 비교예 1, 2 및 4의 고체 전해질과 동일하거나 높은 전기화학적 안정성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0264] 또한, 실시예 1 내지 5는 비교예 5보다 상대적으로 높은 전기화학적 안정성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 고분자 chain이 전기화학적으로 안정하며 가교 구조를 가지고 있어 산화·환원 반응에 안정적인 것에 기인한 것으로 판단된다. 반면, 비교예 1의 폴리에틸렌옥사이드 기반의 전해질은 그 말단에 수산기가 존재하기 때문에 산화·환원 반응에 취약하여 실시예와 비교하여 상대적으로 낮은 전기화학적 안정성을 나타내는 것으로 생각된다.

[0266] LTN 결과에서도 본원발명의 함량 범위에 따른 실시예 1 내지 5의 고체 전해질이 본원발명의 함량 범위를 벗어난 비교예 1, 2 및 4의 고체 전해질과 동일하거나 높은 LTN을 가지는 것을 알 수 있다.

[0267] 또한, 실시예 1 내지 5가 비교예 5보다 상대적으로 높은 LTN을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 티오우레아기와 리튬염의 음이온간의 강한 binding으로 인해 상대적으로 리튬염의 해리가 용이하여 Free ion 상태의 리튬이온이 안정적으로 존재하기가 쉽기 때문에 높은 LTN을 나타내는 것으로 사료된다. 이에 반해 비교예의 전해질은 고분자 chain내에서 음이온과의 binding 될 수 있는 특성기들이 존재하지 않아 상대적으로 리튬염이 ion pair 형태

로 존재하기 쉽기 때문에 낮은 LTN을 보이는 것으로 생각된다.

[0269] **실험예 2: 토폴로지 동결 전이온도 측정**

[0270] 본 발명의 고체전해질이 비트리머 특성을 보이는지 정량적으로 한정하고자 iso-stress mode의 DMA를 통해 Dilatometry 시험을 진행하였다. 이 시험은 TA Instruments DMA Q850을 통해 수행하였다. 실시예 1의 고체전해질을 필름(ca. 30 mm (L) X 5 mm (W) x 0.5 mm (T)) 형상으로 제단한 것을 시험편으로 사용하였다. 시험편은 1Hz 주파수 하에서 1kPa의 힘으로 실온에서 -20℃로 냉각시킨 다음, 질소 대기하에서 3 ℃ min^{-1} 의 승온 속도로 160℃로 가열하였다.

[0272] 도 4는 상기 Dilatometry 실험의 결과를 나타낸 그래프이다. 도 4를 참조하면, 28도 부근에서 유리전이온도(Tg, Glass transition temperature)가 확인되는 것을 알 수 있고, 118도 부근에서 토폴로지 동결 전이온도(Tv, topology freezing transition temperature)가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0274] 상기 유리전이온도(Tg, Glass transition temperature)는 폴리머 사슬의 분절 운동이 발생하여 rigid한 상태에서 glassy한 상태로 변화하는 온도이고, 토폴로지 동결 전이온도(Tv, topology freezing transition temperature)는 빠른 결합 교환(rapid bond exchange)이 발생하여 재료가 점탄성 고체에서 점탄성 액체로 변하는 온도이다.

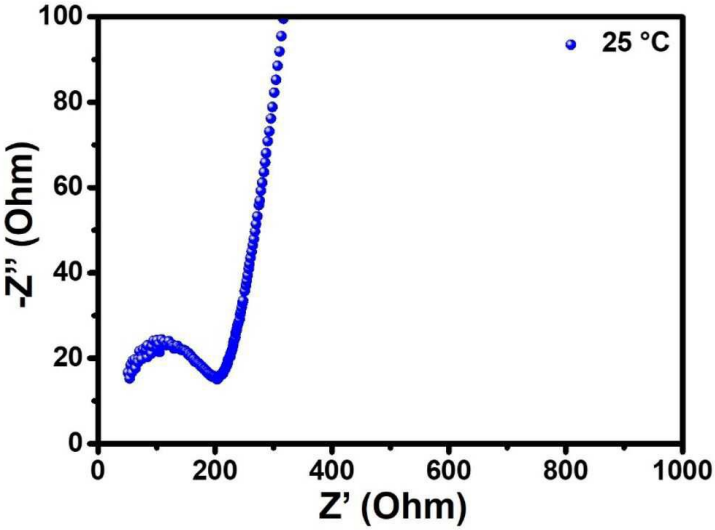
[0276] 상기 결과에서 서로 다른 온도에서의 뚜렷한 물리적 특성(전이 온도)이 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 제조된 고체 전해질이 비트리머의 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0278] 도 5는 상기 실험 과정을 촬영한 이미지이다. 도 5에 나타나듯이, 본 발명에 따른 고체 전해질은 캐스팅 후 용매를 전부 날렸을 때 처음의 형태를 재성형을 통해 복구가 가능한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 고체 전해질이 자기 치유능을 가지는 것을 확인할 수 있다.

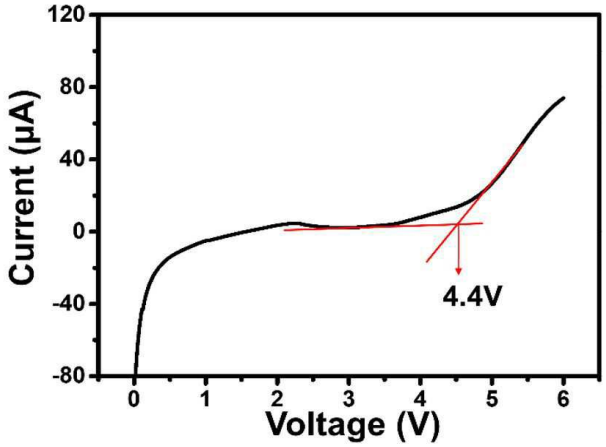
[0280] 이상에서 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

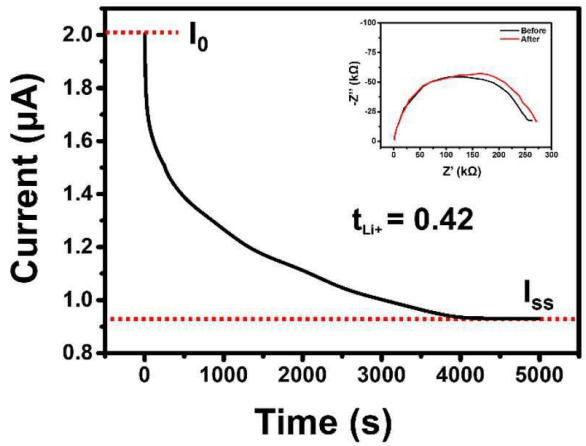
도면1



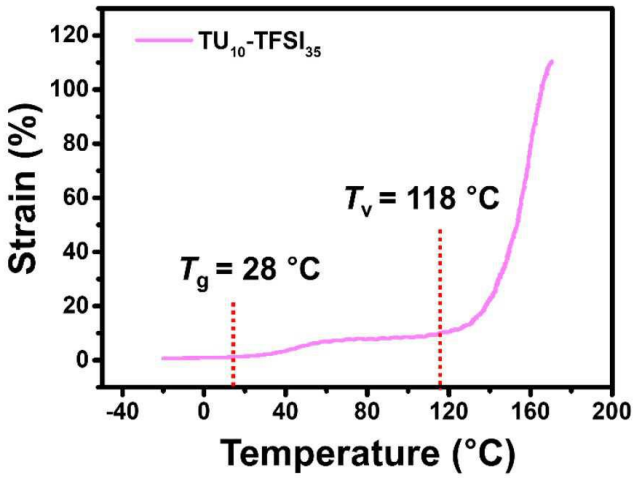
도면2



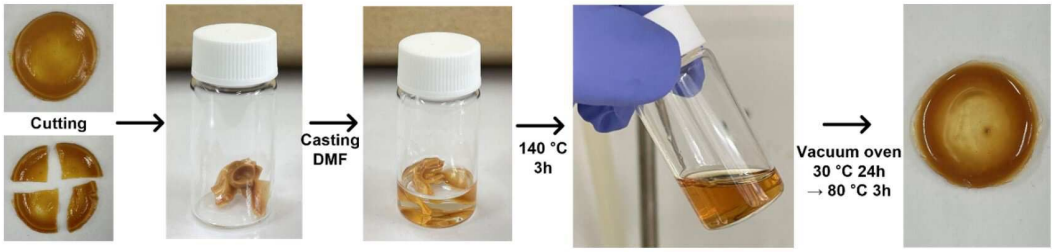
도면3



도면4


TU10-TFSI35
Strain (%)
Tv = 118 °C
Tg = 28 °C
Temperature (°C)

도면5


Cutting
Casting
DMF
140 °C
3h
Vacuum oven
30 °C 24h
→ 80 °C 3h