(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0063858
(43) 공개일자 2021년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0564 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0564 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0152474
(22) 출원일자 2019년11월25일
심사청구일자 2020년04월10일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이성선
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

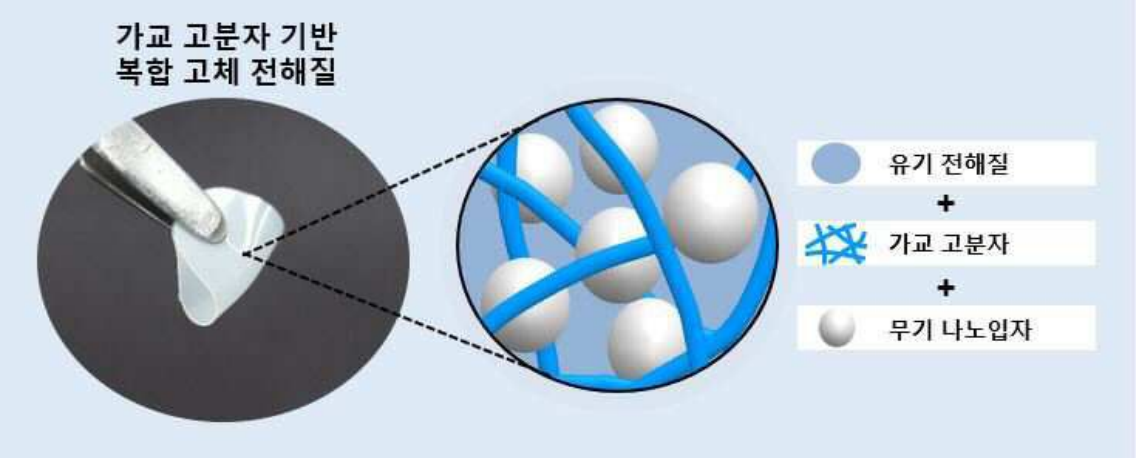
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 유기 전해질; 무기 나노입자; 제1 광가교제; 제2 광가교제; 및 광중합 개시제를 포함하는, 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
H01M 2300/0091 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711083062
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 포스트 리튬전지 및 헤테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원시스템
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415161967
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 나노융합산업핵심기술개발(R&D)
연구과제명 나노소재 기반 마이크로 전극 구조의 필름형 유연 슈퍼커패시터 제작을 위한 원천기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 전해질;

무기 나노입자;

제1 광가교제;

제2 광가교제; 및

광중합 개시제를 포함하는,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 전해질은, 해리 가능한 염, 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 유기 용매 내의 해리 가능한 염의 농도는 0.1 M 내지 5.0 M인 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 해리 가능한 염은, $TEABF_4$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x}{}^{+1}SO_2)(C_yF_{2y}{}^{+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 유기 용매는, 이미다졸리움계 화합물, 피롤리디늄계 화합물, 4급 암모늄계 화합물, 4급 포스포늄계 화합물, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기 나노입자는, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$,

$SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2 및 SiC로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 광가교제는, 비닐 에테르계 화합물, 알릴 에테르계 화합물, 프로페닐 에테르계 화합물, 알켄계 화합물, 아크릴레이트계 화합물, 불포화 에스테르계 화합물, 말레이미드계 화합물, 아크릴로나이트릴계 화합물, 스티렌계 화합물, 다이엔계 화합물, N-비닐 아미드계 화합물, 알릴 트리아진 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 광가교제는, 알킬 3-메르캅토프로피오네이트계 화합물, 알킬티오글리콜레이트계 화합물, 알킬티올계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 광중합 개시제는, 벤조페논, 티오잔톤, 캄포퀴논, 아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 벤조일 퍼옥사이드, 벤조일포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, 트리아진, 옥심 에스테르, 아미노페닐 케톤 및 하이드록시페닐 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 무기 나노입자를 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제를 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 광가교제 100 중량부에 대하여, 상기 제2광교제를 10 중량부 내지 1,000 중량부로 포함하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복합 고체 전해질은,

상기 유기 전해질 내부에 가교된 고분자들이 네트워크 구조를 형성하고,

상기 가교된 고분자들 사이에 무기 나노입자들이 분포하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질.

청구항 13

유기 전해질이 용해된 유기 용액을 준비하는 단계;

상기 유기 용액에 무기 나노입자, 제1 광가교제, 제2 광가교제 및 광중합 개시제를 용해하여 혼합 용액을 형성하는 단계;

기판 상에 상기 혼합 용액을 이용하여 전해질 층을 형성하는 단계; 및

상기 전해질 층에 자외선을 조사하는 단계;를 포함하는,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 자외선을 조사하는 단계는, 250 nm 내지 450 nm 파장을 5 초 내지 5 분간 조사하는 것인,

가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 복합 고체 전해질 또는 제13항 및 제14항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 복합 고체 전해질을 포함하는,

플렉시블 전자 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 스마트 워치, 롤업 디스플레이, 폴더블 폰과 같은 플렉서블/웨어러블 전자 기기에 대한 관심이

증가하면서, 플렉서블/웨어러블 전자기기에 적용할 수 있는 플렉서블 이차 전지에 대한 개발 필요성이 대두되고 있다.

[0004] 일반적으로, 이차 전지는 양극 활물질과 양극 집전체로 이루어진 양극, 음극 활물질과 음극 집전체로 이루어진 음극, 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성되며, 전해질은 양극과 음극 사이에 이온을 운송하는 매개체로 기능한다.

[0005] 이차 전지의 전해질로는, 현재 액체 전해질이 주로 사용되고 있으나, 액체 전해질은 외부 힘을 가하여 변형이 일어났을 때 누액 가능성이 있으며, 휘발성 또는 가연성 용매를 포함하기 때문에 폭발 가능성이 존재한다.

[0006] 이에 따라, 최근에는 안전성을 증가시키는 고체 전해질에 대한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 특히, 플렉서블 이차 전지에 적용되기 위해 높으 유연성을 가지면서도 이온 전도도가 높아 효율이 우수한 고체 전해질 소재의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 유연성을 가지면서 이온 전도도, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 고체 전해질 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은, 유기 전해질; 무기 나노입자; 제1 광가교제; 제2 광가교제; 및 광중합 개시제를 포함하는, 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질을 제공한다.

[0012] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질은, 해리 가능한 염, 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 유기 용매 내의 해리 가능한 염의 농도는 0.1 M 내지 5.0 M인 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 해리 가능한 염은, $TEABF_4$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x}{}^{+1}SO_2)(C_yF_{2y}{}^{+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 이미다졸리움계 화합물, 피롤리디늄계 화합물, 4급 암모늄계 화합물, 4급 포스포늄계 화합물, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기 나노입자는, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2 및 SiC로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 광가교제는, 비닐 에테르계 화합물, 알릴 에테르계 화합물, 프로페닐 에테르계 화합물, 알켄계 화합물, 아크릴레이트계 화합물, 불포화 에스테르계 화합물, 말레이미드계 화합물, 아크릴로나이트릴계 화합물, 스티렌계 화합물, 다이엔계 화합물, N-비닐 아미드계 화합물, 알릴 트리아진 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 광가교제는, 알킬 3-메르캅토프로피오네이트계 화합물, 알킬티오글리콜레이트계 화합물, 알킬티올계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 광중합 개시제는, 벤조페논, 티오잔톤, 캄포퀴논, 아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 벤조일 퍼옥사이드, 벤조일포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, 트리아진, 옥심 에스테르, 아미노페닐 케톤 및 하이드록시페닐 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 무기 나노입자를 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제를 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 광가교제 100 중량부에 대하여, 상기 제2광교제를 10 중량부 내지 1,000 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 복합 고체 전해질은, 상기 유기 전해질 내부에 가교된 고분자들이 네트워크 구조를 형성하고, 상기 가교된 고분자들 사이에 무기 나노입자들이 분포하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 측면은, 유기 전해질이 용해된 유기 용액을 준비하는 단계; 상기 유기 용액에 무기 나노입자, 제1 광가교제, 제2 광가교제 및 광중합 개시제를 용해하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 기판 상에 상기 혼합 용액을 이용하여 전해질 층을 형성하는 단계; 및 상기 전해질 층에 자외선을 조사하는 단계;를 포함하는, 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 자외선을 조사하는 단계는, 250 nm 내지 450 nm 파장을 5 초 내지 5 분간 조사하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 복합 고체 전해질 또는 상기 제조방법으로 제조된 복합 고체 전해질을 포함하는, 플렉시블 전자 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은, 유연성을 가지면서 고온에서도 높은 이온 전도도를 나타내고, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질의 제조 방법은, 유기 전해질과 무기 나노입자, 제1 광교제, 제2 광교제 및 광중합 개시제를 혼합하고 자외선 조사하는 과정을 통해, 유기 전해질 내부에 가교된 고분자들이 네트워크 구조를 형성하고 가교된 고분자 사이에 무기 나노입자들을 분포시킴으로써, 복합 고체전해질의 기계적 물성과 유연성을 모두 확보할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 복합 고체 전해질의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 복합 고체 전해질(실시예 1(a) 및 실시예 2(b))을 나타내는 사진이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 복합 고체 전해질을 사용하여 측정된 전압에 따른 전류밀도 값을 나타내는 그래프이다.

도 4는, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질과 일반적으로 사용되는 기존 액체 전해질의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수

의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0034] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0035] 이하, 본 발명의 복합 고체 전해질 및 이의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명의 일 측면은, 유기 전해질; 무기 나노입자; 제1 광가교제; 제2 광가교제; 및 광중합 개시제를 포함하는, 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질을 제공한다.

[0038] 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은, 유기 전해질을 통해 고온 안정성을 확보할 수 있고, 무기 나노입자를 통해 전해질의 기계적 물성을 향상시켜 양극과 음극 사이 내부 단락을 방지할 수 있으며, 제1 광가교제를 통해 전해질을 고체화시켜 전해질의 기계적 물성을 증가시키고, 제2 광가교제를 통해 전해질의 기계적 유연성을 높일 수 있는 특징이 있다.

[0039] 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은 불투명한 겔 형태로 형성될 수 있고, 전기 화학 소자의 형태에 따라 필름 또는 층을 형성하도록 제조될 수 있다.

[0041] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질은, 해리 가능한 염, 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 유기 용매 내의 해리 가능한 염의 농도는 0.1 M 내지 5.0 M인 것일 수 있다.

[0042] 상기 유기 전해질은 이온 전도도를 확보하는데 핵심적인 성분으로, 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질은 200 ℃ 이상의 비점을 가질 수 있고, 이를 통해 고온 안정성을 확보할 수 있다.

[0044] 일 실시형태에 따르면, 상기 해리 가능한 염은, $TEABF_4$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x}{}^{+1}SO_2)(C_yF_{2y}{}^{+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0045] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 이미다졸리움계 화합물, 피롤리디늄계 화합물, 4급 암모늄계 화합물, 4급 포스포늄계 화합물, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0046] 상기 유기 전해질은 이온 전도 특성을 갖는 물질 군에서 선택하여 포함될 수 있다.

[0048] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기 나노입자는, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2 및 SiC로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0049] 상기 무기 나노입자는, 전해질의 기계적 물성을 향상시켜 양극과 음극 사이에 내부 단락을 방지할 수 있다.

[0051] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 광가교제는, 비닐 에테르계 화합물, 알릴 에테르계 화합물, 프로페닐 에테르계 화합물, 알켄계 화합물, 아크릴레이트계 화합물, 불포화 에스테르계 화합물, 말레이미드계 화합물, 아크릴로나이트릴계 화합물, 스티렌계 화합물, 다이엔계 화합물, N-비닐 아미드계 화합물, 알릴 트리아진 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 상기 제1 광가교제는, 가교 반응을 통해 고분자 매트릭스를 형성하여 전해질을 고체화시키며, 전해질의 기계적 물성을 증가시킬 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 광가교제는, 알킬 3-메르캅토프로피오네이트계 화합물, 알킬티오글리콜레이트계 화합물, 알킬티올계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 상기 제2 광가교제는, 전해질의 가교도를 높이고 기계적 유연성을 높일 수 있다.

[0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 광중합 개시제는, 벤조페논, 티오잔톤, 캄포퀴논, 아세토페논, 벤질, 벤질 케탈, 안트라퀴논, 벤조일 퍼옥사이드, 벤조일포스핀 옥사이드, 아실포스핀 옥사이드, 트리아진, 옥심 에스테르, 아미노페닐 케톤 및 하이드록시페닐 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0058] 상기 광중합 개시제는, 자외선을 받아서 전해질 내 광가교제들이 가교를 시작하도록 하는 개시제 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 무기 나노입자를 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 바람직하게는, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 무기 나노입자를 10 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 무기 나노입자를 10 중량부 내지 50 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0062] 만일, 상기 유기 전해질을 기준으로 하여, 상기 무기 나노입자가 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 기계적 물성 저하로 인해 양극과 음극 사이 내부 단락 방지 기능이 저하될 수 있고, 상기 무기 나노입자가 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 이온 전도도가 감소될 수 있다.

[0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제를 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0065] 바람직하게는, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제를 5 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제를 10 중량부 내지 50 중량부로 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 상기 유기 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제를 10 중량부 내지 30 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0066] 만일, 상기 유기 전해질을 기준으로 하여, 상기 제1광교제 및 상기 제2광교제의 총 중량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 가교 반응에 따른 고분자 네트워크가 충분히 형성되지 않아 기계적 물성이 저하되거나, 흐름 특성으로 인해 누액이 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[0068] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 광가교제 100 중량부에 대하여, 상기 제2광교제를 10 중량부 내지 1,000 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0069] 바람직하게는, 상기 제1 광가교제 100 중량부에 대하여, 상기 제2광교제를 10 중량부 내지 500 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 제1 광가교제 100 중량부에 대하여, 상기 제2광교제를 100 중량부 내지 500 중량부로 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 상기 제1 광가교제 100 중량부에 대하여, 상기 제2광교제를 100 중량부 내지 300 중량부로 포함하는 것일 수 있다

[0070] 만일, 상기 제1 광가교제를 기준으로 하여, 상기 제2 광교제가 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 유연성이 저하될 수 있고, 상기 제2 광교제가 상기 범위를 초과할 경우 겔 절해질의 기계적 물성이 저하되어 필름 형태를 유지하지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0072] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용액에 용해되는 상기 광중합 개시제의 중량 : 제1 광가교제의 중량 및 제2 광가교제 중량합의 비는, 0.5: 100 내지 5 : 100 인 것일 수 있다.

[0073] 만일, 상기 광중합 개시제가 상기 수치범위를 기준으로 제1 광가교제 및 상기 제2 광가교제의 중량합에 비해 적게 포함될 경우, 충분하게 가교반응이 일어나지 않는 문제가 생길 수 있고, 과도하게 포함될 경우, 미반응 광중합 개시제로 인해 부반응이 일어나게 되는 문제가 생길 수 있다.

[0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 복합 고체 전해질은, 상기 유기 전해질 내부에 가교된 고분자들이 네트워크 구조를 형성하고, 상기 가교된 고분자들 사이에 무기 나노입자들이 분포하는 것일 수 있다.

[0076] 상기 가교된 고분자들은 제1 광가교제 및 제2 광가교제 성분 중 하나 이상으로 형성된 것일 수 있다.

[0077] 상기 가교된 고분자들 사이에 분포된 무기 나노입자는 복합 고체 전해질의 기계적 물성을 향상시킬 뿐만 아니라, 양극과 음극 사이 내부 단락을 방지하는 기능을 한다.

[0079] 본 발명의 다른 측면은, 유기 전해질이 용해된 유기 용액을 준비하는 단계; 상기 유기 용액에 무기 나노입자, 제1 광가교제, 제2 광가교제 및 광중합 개시제를 용해하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 기판 상에 상기 혼합 용액을 이용하여 전해질 층을 형성하는 단계; 및 상기 전해질 층에 자외선을 조사하는 단계;를 포함하는, 가교된 고분자를 포함하는 복합 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 자외선을 조사하는 단계는, 250 nm 내지 450 nm 파장을 5 초 내지 5 분간 조사하는 것일 수 있다.

[0082] 만일, 상기 조건을 벗어나 과한 에너지의 자외선을 장시간 조사할 경우, 복합 고체 전해질의 구성 성분이 분해되는 문제가 생길 수 있고, 상기 조건을 벗어나 부족한 에너지의 자외선을 단시간 조사하게 될 경우, 복합 고체 전해질이 충분히 가교되지 않는 문제가 생길 수 있다.

[0084] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 복합 고체 전해질 또는 상기 제조방법으로 제조된 복합 고체 전해질을 포함하는, 플렉시블 전자 디바이스를 제공한다.

[0086] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0087] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0089] **<실시예 1>**

[0090] 제1 광가교제로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 제2 광가교제로서 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 무기 나노입자로서 실리카 나노입자를 5 : 8 : 10의 중량비로 혼합하고, 광중합 개시제로서 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논을 광중합 개시제 : 제1광가교제 및 제2 광가교제가 1 : 100의 중량비를 갖도록 혼합하여 가교 혼합물을 제조하였다.

[0091] 유기 전해질인 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드에 상기 가교 혼합물을 77 : 23 (유기 전해질 : 가교 혼합물)의 중량비로 용해하고, 스터러바를 이용하여 분산시켜 혼합 용액을 제조하였다.

[0092] 이후 기판 상에 상기 혼합 용액을 도포하여 전해질 층을 형성하고, 365 nm 파장의 자외선을 20 초간 조사하여, 복합 고체 전해질을 제조하였다.

[0094] **<실시예 2>**

[0095] 제1 광가교제로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 제2 광가교제로서 펜탄에리스리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 무기 나노입자로서 실리카 나노입자를 4 : 7 : 25의 중량비로 혼합하고, 광중합 개시제로서 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논을 광중합 개시제 : 제1광가교제 및 제2 광가교제가 1 : 100의 중량비를 갖도록 혼합하여 가교 혼합물을 제조하였다.

[0096] 유기 전해질인 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드에 상기 가교 혼합물을 64 : 36 (유기 전해질 : 가교 혼합물)의 중량비로 용해하고, 스터러바를 이용하여 분산시켜 혼합 용액을 제조하였다.

[0097] 이후 기판 상에 상기 혼합 용액을 도포하여 전해질 층을 형성하고, 365 nm 파장의 자외선을 20 초간 조사하여, 복합 고체 전해질을 제조하였다.

[0099] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 복합 고체 전해질의 구조를 나타낸 모식도이다.

[0100] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은 유기 전해질 내부에 가교된 고분자들이 네트워크 구조를 형성하고, 가교된 고분자들 사이에 무기 나노입자들이 분포된 형태임을 확인할 수 있다.

[0101] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 복합 고체 전해질(실시예 1(a) 및 실시예 2(b))을 나타내는 사진이다.

[0102] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은 불투명하면서 플렉시블한 겔 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0104] **<실험예 1> 고체 전해질의 이온 전도도 평가**

[0105] 상기 실시예 1 및 실시예 2로부터 제조한 복합 고체 전해질을 지름 18 ㎜의 원형으로 성형 후, 코인 형태의 셀로 제작하여 주파수에 따른 교류 전압을 인가하여 이온 전도도를 측정하였다.

[0106] 측정된 이온 전도도 값을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0107]

실시예	이온 전도도(Scm^{-1})
실시예 1	4.59×10^{-3}
실시예 2	3.85×10^{-3}

[0108] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 고체 전해질은 우수한 이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0110] **<실험예 2> 전기 화학적 안정성 평가**

[0111] 상기 실시예 1 및 실시예 2로부터 제조한 복합 고체 전해질을 사용하여 전압에 따른 전류밀도 값을 측정하였다.

[0113] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 복합 고체 전해질을 사용하여 측정된 전압에 따른 전류밀도 값을 나타내는 그래프이다.

[0114] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은 우수한 전기 화학적 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0116] **<실험예 3> 열적 안정성 평가**

[0117] 상기 실시예 1로 부터 제조한 복합 고체 전해질을 사용하여, 150 ℃의 온도에서 시간에 따른 중량 % 값을 측정하였다.

[0118] 비교예로 슈퍼커패시터에 쓰이는 일반적인 기존 액체 전해질(1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate($TEABF_4$) in propylene carbonate)을 사용하였다.

[0120] 도 4는, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질과 일반적으로 사용되는 기존 액체 전해질의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 그래프이다.

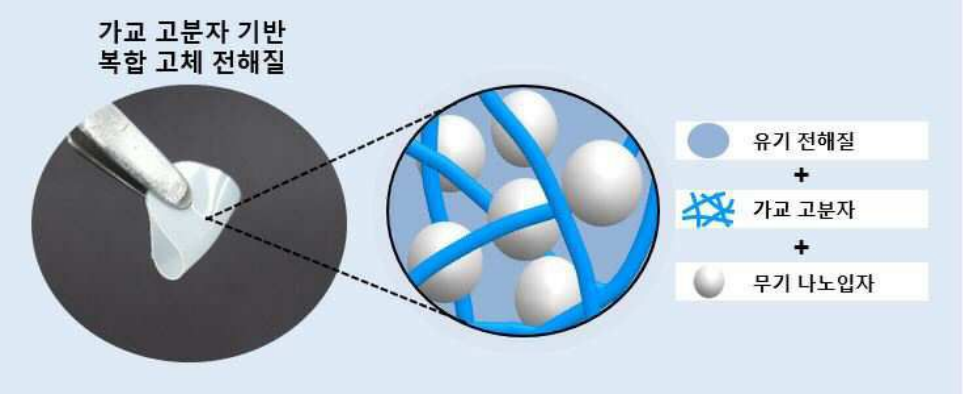
[0121] 도 4를 참조하면, 고온의 조건에서 일반적으로 사용되는 기존 액체 전해질은 시간에 따라 중량이 감소하는 것과 달리, 본 발명에 따른 액체 전해질은 시간에 따른 중량 감소가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0122] 이를 통해, 본 발명에 따른 복합 고체 전해질은 고온에서 열적 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

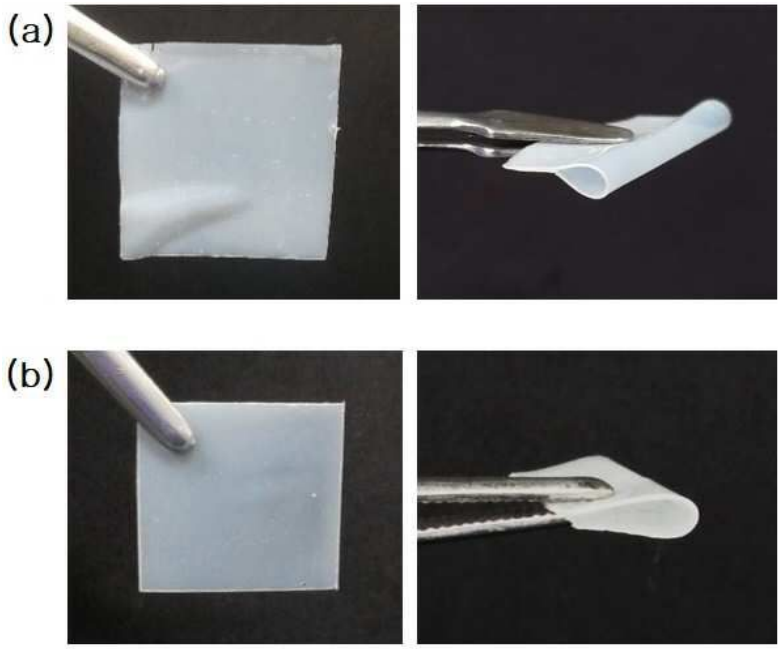
[0124] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

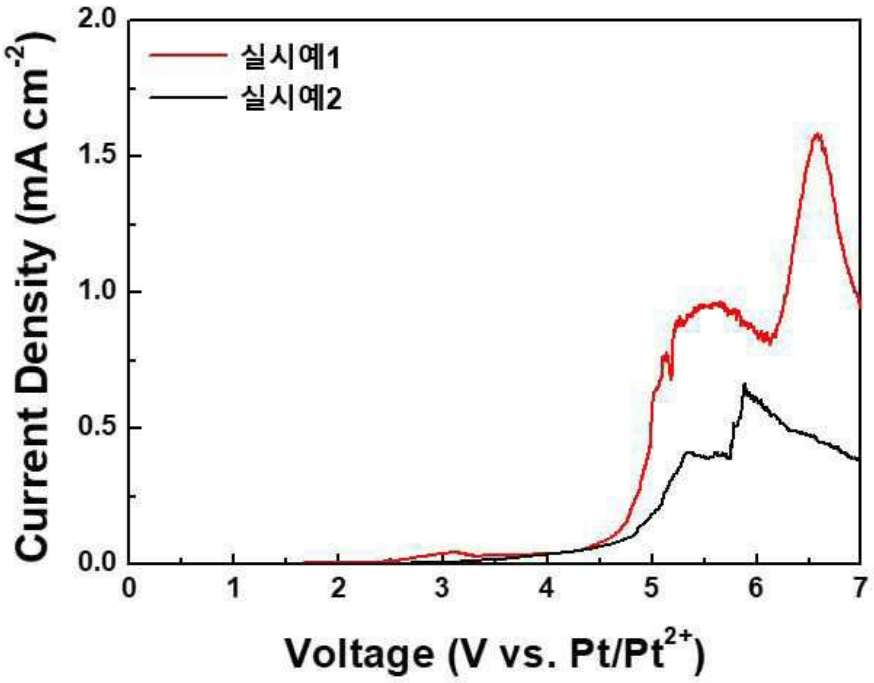
도면1



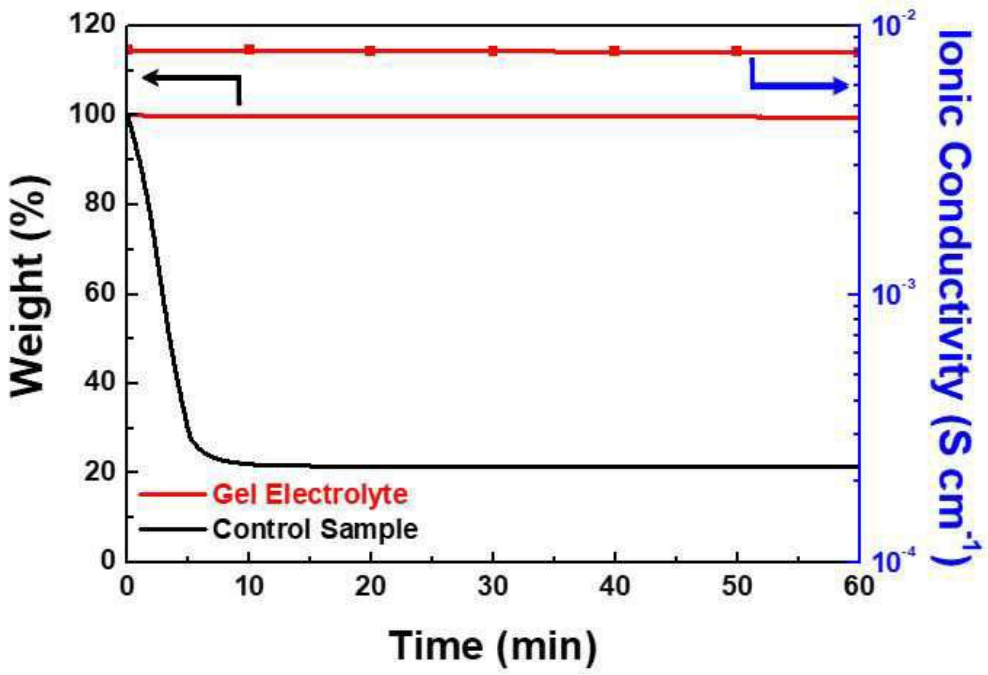
도면2


(a)
(b)

도면3


실시예1
실시예2
Current Density (mA cm-2)
Voltage (V vs. Pt/Pt2+)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0
1
2
3
4
5
6
7

도면4


Weight (%)
Ionic Conductivity (S cm-1)
Time (min)
Gel Electrolyte
Control Sample
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
10-2
10-3
10-4