



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036263
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) C08K 3/38 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0115701
(22) 출원일자 2018년09월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
이재훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이종찬
서울특별시 서초구 나루터로4길 28, 308동 1204호
(잠원동, 신반포8차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

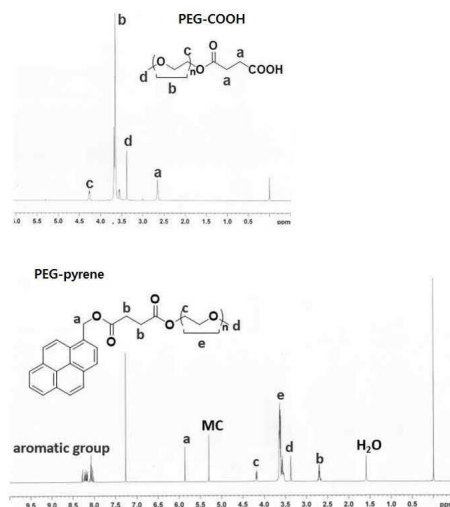
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 폴리실록산을 포함하는 고체 전해질에 보론 나이트라이드를 첨가함으로써, 이온 전도도가 개선된 고분자 전해질을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 83/04 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

(72) 발명자

채중현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김루시아

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한동협

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김나경

서울특별시 구로구 신도림로 56-13, 802동 1601호
(신도림동, 신도림7차e-편한세상)

정다운

서울특별시 도봉구 노해로70길 54, 1907동 1501호
(창동, 주공19단지아파트)

장완수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

백지훈

서울특별시 관악구 관악로16길 48-22, 304호 (봉천동)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리실록산을 포함하는 고체 전해질에 있어서,

상기 고체 전해질은 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)를 포함하는, 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 폴리실록산 고분자 매트릭스; 리튬염; 유기용매; 가교제; 및 필러로서 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)를 포함하는, 고체 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보론 나이트라이드는 상기 폴리 실록산의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 포함된 것인, 고체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 보론 나이트라이드는 다환 방향족 탄화수소(multi aromatic hydrocarbon)가 결합되어 표면 개질된 보론 나이트라이드인, 고체 전해질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다환 방향족 탄화수소는 피렌(pyrene), 페릴렌(perylene) 및 벤조페릴렌(benzoperylene)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 고체 전해질.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 다환 방향족 탄화수소는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene, PEG)이 결합되어 말단이 개질된 것인, 고체 전해질.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 다환 방향족 탄화수소는 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드 전체 중량을 기준으로 4 내지 10 중량% 포함된 것인, 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산의 분자량(Mn)은 800 내지 1200 g/mol인, 고체 전해질.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 리튬염은 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) LiSCN , $\text{LiN}(\text{CN})_2$, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$,

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, LiSbF_6 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 구성된 군 으로부터 선택된 1종 이상인, 고체 전해질.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 유기 용매는 메탄올, 아세톤, 4-아세틸모르핀(4-acetylmorpholine), 2-메틸피리딘-1-옥사이드(2-methylpyridine1-oxide), 2-피롤리돈(2-pyrrolidon), 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 2-옥세판논(2-oxepanone), 부타논(butanone), 2-펜타논(2-pentanone), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK) 및 메톡시노나플루오로부탄(methoxynonafluorobutane)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 고체 전해질.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 가교제는 테트라알릴옥시에탄(tetraallyl oxy ethane, TAOE)인, 고체 전해질.

청구항 12

(S1) 보론 나이트라이드와 다환 방향족 탄화수소(multi aromatic hydrocarbon)를 반응시켜, 상기 다환 방향족 탄화수소와 결합되어 표면 개질된 보론 나이트라이드를 형성하는 단계;

(S2) 폴리실록산, 가교제 및 광개시제를 유기 용매에 용해시켜 혼합액을 형성하는 단계;

(S3) 상기 혼합액에 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드와 리튬염을 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계; 및

(S4) 상기 슬러리를 기재 상에 캐스팅한 후 경화시키는 단계;

를 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜논(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), (1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone) 및 (2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl-phosphineoxide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 광개시제인, 고체 전해질의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 전도도가 우수한 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재의 휴대용 전자 기기에는 고 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차전지가 주로 사용된다. 이때, 주로 쓰이는 액체 전해질은 누출, 폭발 위험성 등의 문제점을 가지고 있다. 이를 보호하기 위하여 안전화로 장치를 필요로 하며, 누출 방지를 위한 금속 외장 캔으로 전지를 밀봉함으로써 무게의 증가가 불가피하다. 또한, 전지가 두꺼워지기 때문에 전지 설계에 있어 한계가 있다. 앞으로의 전자 기기는 박막화 및 플렉서블화 됨에 따라 현재 액체를 전해질로 쓰는 리튬 이온 전지는 소형화, 경량화 및 플렉서블화와 같은 요구조건을 모두 만족시킬 수 없다.

[0003] 이에 반해 리튬 폴리머 전지는 높은 평균 전압, 고 에너지 밀도를 가지며, 메모리 효과가 없는 리튬 이온 전지

의 특성 외에도, 전지 외부로의 전해액 누출을 방지할 수 있어 전지의 안정성이 향상되며, 전극과 분리막이 일체형으로 되어 있기 때문에 표면저항이 줄어들어 상대적으로 낮은 내부저항으로 고효율 충방전에 유리하다. 또한 전해질 필름을 박막화하여 플렉서블 기기 및 어떠한 모양의 전지로도 만들 수 있으며, 금속 외장 캔을 사용하지 않아 전지의 두께를 보다 얇게 만들 수 있다. 따라서 안정성, 소형화 및 고용량의 소비자 요구가 늘어가는 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 및 디지털 카메라 등 휴대용 전자기기의 전지는 기존의 리튬 이온 전지에서 리튬 폴리머 전지로 대량 대체될 것으로 보인다. 또한, 리튬 폴리머 전지는 하이브리드 전기 자동차 등의 고용량 리튬 이차전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광을 받고 있다.

[0004] 현재 상용화되고 있는 리튬 이온 전지는 유기 카보네이트(Carbonate) 기반 용매에 리튬염이 용해되어 있는 액체 전해질을 사용하고 있으나, 외부 자극이나 승온에 의해 누액, 휘발, 폭발 등의 안전성 문제를 내재하므로 이를 해결하기 위한 고체상 고분자 전해질에 대한 연구가 필요하다.

[0005] 최종적으로는 이러한 고체상 고분자 전해질을 기반으로 전고체 전지 시스템을 구현하는 것이 이상적이며, 이를 위해 높은 이온 전도도 ($>10^{-4}$ S/cm, 25 °C) 를 가지는 고체상 고분자 전해질의 개발이 시급하다. 고분자 고체 전해질의 경우, 상온에서 10^{-5} 내지 10^{-6} S/cm 범위의 낮은 이온 전도도를 극복하기 위하여 그래핀 옥사이드, 타닌산 등의 필러를 포함하는 복합체(composite)가 개발된 바 있다.

[0006] 예를 들어, 일본등록특허 제5853639호는 질화붕소 필러를 포함하는 전해액을 구비하는 리튬 이온 전지용 분리막을 개시하고 있다.

[0007] 이와 같은 필러의 도입을 통해 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 기계적 강도 또한 개선시킬 수 있다. 그러나, 필러 자체의 특성 한계 및 분산성의 문제로 인하여, 고체 전해질에서 높은 이온 전도도를 얻는 데에는 여전히 어려움이 있다.

[0008] 따라서, 기존 고체 전해질에 포함된 필러에 비해 고체 전해질의 자유 부피를 더욱 증가시킬 수 있는 필러의 개발을 통해 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제5853639호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)가 도입된 폴리실록산계 고체 전해질이 높은 열적 안정성 및 이온 전도도를 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 이온 전도도가 개선된 고체 전해질을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 고체 전해질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 폴리실록산을 포함하는 고체 전해질에 있어서, 상기 고체 전해질은 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)를 포함하는, 고체 전해질을 제공한다.

[0014] 상기 고체 전해질은 폴리실록산 고분자 매트릭스; 리튬염; 유기용매; 가교제; 및 필러로서 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 보론 나이트라이드는 상기 폴리 실록산의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량% 포함된 것일 수 있다.

[0016] 상기 보론 나이트라이드는 다환 방향족 탄화수소(multi aromatic hydrocarbon)가 결합되어 표면 개질된 보론 나이트라이드인 것일 수 있다.

- [0017] 상기 다환 방향족 탄화수소는 피렌(pyrene), 페릴렌(perylene) 및 벤조페릴렌(benzoperylene)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0018] 상기 다환 방향족 탄화수소는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene, PEG)이 결합되어 말단이 개질된 것이 수 있다.
- [0019] 상기 다환 방향족 탄화수소는 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드 전체 중량을 기준으로 4 내지 10 중량% 포함될 것일 수 있다.
- [0020] 상기 폴리실록산의 분자량(Mn)은 800 내지 1200 g/mol인 것일 수 있다.
- [0021] 상기 리튬염은 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiTFSI , LiSCN , $\text{LiN}(\text{CN})_2$, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, LiSbF_6 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0022] 상기 유기 용매는 메탄올, 아세톤, 4-아세틸모폴린(4-acetylmorpholine), 2-메틸피리딘-1-옥사이드(2-methylpyridine-1-oxide), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 2-옥세판논(2-oxepanone), 부타논(butanone), 2-펜타논(2-pentanone), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK) 및 메톡시노나플루오로부탄(methoxynonafluorobutane)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0023] 상기 가교제는 테트라알릴옥시에탄(tetraallyl oxy ethane, TAOE)일 수 있다.

[0025] 본 발명은 또한, (S1) 보론 나이트라이드와 다환 방향족 탄화수소(multi aromatic hydrocarbon)를 반응시켜, 상기 다환 방향족 탄화수소와 결합되어 표면 개질된 보론 나이트라이드를 형성하는 단계; (S2) 폴리실록산, 가교제 및 광개시제를 유기 용매에 용해시켜 혼합액을 형성하는 단계; (S3) 상기 혼합액에 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드와 리튬염을 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계; 및 (S4) 상기 슬러리를 기재 상에 캐스팅한 후 경화시키는 단계;를 포함하는 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜논(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), (1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone) 및 (2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl-phosphineoxide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 광개시제인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 고체 전해질에 의하면, 보론 나이트라이드를 폴리실록산계 고체 전해질에 도입함으로써 이온 전도도가 개선된 폴리실록산계 고체 전해질을 얻을 수 있다.

[0028] 또한, 상기 보론 나이트라이드를 폴리에틸렌글리콜-피렌(PEG-pyrene)으로 표면 개질함으로써, 고체 전해질 내에서의 분산성을 높여 고체 전해질의 이온 전도도 개선에 더욱 유리할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 고체 전해질 제조 과정에서 캐스팅시 메탄올과 같은 용매를 사용하고, 건조 후 UV 조사를 통해 가교 반응을 진행하여 프리 스탠딩 필름(free standing film) 형태의 고체 전해질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 제조예 1에서 합성된, 카르복실기로 표면 개질된 폴리에틸렌글리콜(PEG-COOH)과 PEG로 표면 개질되어 1-피렌메탄올(PEG-pyrene)에 대한 ^1H -NMR 그래프이다.

도 2는 비교 제조예 1에서 합성된, 퍼플루오로폴리에테르-피렌(PFPE-pyrene)의 C-NMR 그래프이다.

도 3은 제조예 2에서 합성된 폴리실록산(BPS)에 대한 ^1H -NMR 그래프이다.

도 4는 제조예 3에서 합성된 알릴 폴리에틸렌글리콜(APEG)에 대한 ^1H -NMR 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 합성된, PEG로 표면개질된 BN에 대한 TGA(Thermo Gravimetric Analyzer) 그래프이다.

도 6a는 실시예 1 내지 4에서 제조된 고체 전해질 막의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이고, 도 6b는 실시예 1 내지

4에서 제조된 고체 전해질 막의 라만 스펙트럼(Raman Spectrum)을 나타낸 것이며, 도 6c는 비교예 1에서 제조된 고체 전해질 막의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다.

도 7a 내지 7c는 각각 비교예 2의 겔 고분자 전해질 제조시 사용되는 필러인, 퍼플루오로폴리에테르-피렌(PFPE-pyrene)로 표면 개질된 보론 나이트라이드(FBN)에 대한 TEM(transmission electron microscope) 사진, 라만 스펙트럼 및 TGA 그래프이다.

도 8은 비교예 2에서 제조된 겔 고분자 전해질의 FE-SEM(field emission scanning electron microscope) 사진이다.

도 9a 및 9b는 각각 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질에 대한 이온 전도도 그래프 및 온도에 따른 이온 전도도 그래프를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질에 대한 열중량(TGA) 그래프를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 3의 고체 전해질 막에 대하여 선형주사전위법에 의해 측정된 전류-전위 곡선을 나타낸 것이다.

도 12a 및 12b는 각각 비교예 2, 3 4의 겔 고분자 전해질(G-CFBN, G-PVH, LE-Celgard)을 각각 포함하는 셀에 대한 리튬덴드라이트 억제성능 및 수명 성능 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 비교예 2, 3 4의 겔 고분자 전해질(G-CFBN, G-PVH, LE-Celgard)을 포함하는 셀에 대하여 측정된 이온 전도도 및 양이온 수송률을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0032] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0034] 고분자 전해질

[0035] 본 발명은 폴리실록산을 포함하는 고체 전해질에 관한 것으로서, 이온 전도도 향상을 위한 필러로 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)를 포함하는 고체 전해질에 관한 것이다.

[0036] 구체적으로, 본 발명에 따른 고체 전해질은 폴리실록산; 리튬염; 유기용매; 가교제; 및 필러로서 보론 나이트라이드(boron nitride, BN)를 포함한다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 보론 나이트라이드는 판상형 구조의 형태로서, 열적 안정성이 뛰어나고 전기 전도성이 없는 특성을 나타내며, 고체 전해질의 자유 부피를 증가시켜 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0039] 상기 보론 나이트라이드는 상기 폴리실록산의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 고체 전해질의 이온 전도도 개선 효과가 미미하고, 상기 범위 초과일 경우에도 상기 보론 나이트라이드의 중량이 증가할수록 이온 전도도가 저하될 수 있다. 구체적으로, 상기 보론 나이트라이드의 중량은 상기 폴리실록산의 전체 중량을 100 중량%로 하였을 때의 중량을 의미한다.

[0040] 또한, 상기 보론 나이트라이드는 고체 전해질 내에서의 분산성 향상을 위해 표면 개질된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 보론 나이트라이드는 다환 방향족 탄화수소(multi aromatic hydrocarbon)와 물리적으로 결합되어 표면 개질된 것일 수 있다.

[0041] 상기 다환 방향족 탄화수소는 피렌(pyrene), 페릴렌(perylene) 및 벤조페릴렌(benzoperylene)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 피렌일 수 있다.

[0042] 예컨대, 상기 폴리에틸렌글리콜-피렌은 1-피렌메탄올(1-pyrenemethanol)의 말단에 폴리에틸렌글리콜이 결합된 형태로서, 상기 보론 나이트라이드를 표면 개질하여 분산성을 향상시키는데 유리할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 다환 방향족 탄화수소로 표면 개질된 보론 나이트라이드에서, 상기 다환 방향족 탄화수소의 함량은

4 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 9 중량%, 보다 바람직하게는 4 내지 8 중량%일 수 있다. 상기 범위 미만이면 보론 나이트라이드의 분산성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 고체 전해질의 이온 전도도가 저하될 수 있다. 이때, 상기 다환 방향족 탄화수소는 폴리에틸렌글리콜로 개질된 것일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 보론 나이트라이드의 크기는 30 내지 100 nm, 바람직하게는 40 내지 90 nm, 보다 바람직하게는 50 내지 80 nm 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 고체 전해질의 이온 전도도 향상 효과가 미미할 수 있고, 상기 범위 초과일 경우에도 상기 보론 나이트라이드의 크기가 커질수록 이온 전도도가 저하될 수 있다. 이때, 상기 보론 나이트라이드의 크기는 보론 나이트라이드의 최장축의 길이를 의미한다.

[0046] 본 발명에 있어서, 상기 폴리실록산은 이온 전도성 고분자로서, 폴리실록산 매트릭스의 형태로 고체 전해질에 포함될 수 있다.

[0047] 상기 폴리실록산의 분자량(Mn)은 800 내지 1200 g/mol, 바람직하게는 850 내지 1150 g/mol, 보다 바람직하게는 900 내지 1100 g/mol 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 고체 전해질의 내구성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 이온 전도성이 저하될 수 있다.

[0048] 또한, 상기 폴리실록산은 상기 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 15 내지 20 중량%, 바람직하게는 16 내지 19 중량%, 보다 바람직하게는 17 내지 19 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 고체 전해질의 내구성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 이온 전도성이 저하될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 고체 전해질은 폴리실록산 이외에 고분자들을 더 포함할 수 있으며, 예컨대, 알릴 폴리에틸렌글리콜(allyl polyethylene glycol, APEG), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 에틸렌글리콜(EG) 및 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0051] 본 발명의 고체 전해질에서 이온 공급 화합물로 사용되는 리튬염은 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0052] 상기 리튬염은 상기 리튬염은 LiSCN, LiN(CN)₂, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂F)₂, Li(CF₃SO₂)₃C, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiSbF₆ 및 LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃, 및 LiB(C₂O₄)₂로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 리튬염은 LiN(SO₂F)₂ 또는 LiN(SO₂CF₃)₂ 일 수 있으며, 이 경우 고체 전해질의 이온 전도도 및 기계적 물성 향상에 더욱 유리할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 리튬염은 전체 고체 전해질 내 10 내지 30 중량%, 바람직하기로 15 내지 25 중량%, 보다 바람직하기로 17 내지 23 중량%로 포함되는 것이 좋다. 만약 상기 리튬염의 함량이 상기 범위 미만이면 리튬 이온 전도도의 확보가 용이하지 않고, 이와 반대로 상기 범위를 초과할 경우에는 효과 상의 큰 증가가 없어 비경제적이며, 상기 범위 내에서 적절히 선택한다.

[0055] 본 발명에 있어서, 상기 유기용매는 상기 리튬염을 용해시킬 수 있는 용매가 사용될 수 있다.

[0056] 상기 유기용매는 메탄올, 아세톤, 4-아세틸몰포린(4-acetylmorpholine), 2-메틸피리딘-1-옥사이드(2-methylpyridine1-oxide), 2-피롤리돈(2-pyrrolidon), 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 2-옥세판논(2-oxepanone), 부타논(butanone), 2-펜타논(2-pentanone), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK) 및 및 메톡시노나플루오로부탄(methoxynonafluorobutane)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기용매는 및 메톡시노나플루오로부탄(methoxynonafluorobutane)일 수 있다.

[0057] 상기 유기용매의 함량은 최종 얻어지는 고체 전해질의 점도를 고려하여 그 함량을 한정한다. 즉, 용매의 함량이 많을수록 최종 얻어지는 조성의 점도가 높아 고체 전해질 막의 제조 공정이 용이하지 않으며, 이와 반대로 적을수록 점도가 낮아 이 또한 작업성이 저하될 수 있다.

[0058] 또, 본 발명의 고체 전해질의 30 ℃ 에 있어서의 용액 점도는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 200 내지 1,000 cP, 바람직하게는 300 내지 800 cP 이하, 보다 바람직하게는 500 내지 700 cP일 수 있다. 이러한 점도 조절은 고체 전해질을 막으로 제작함에 있어 필름 공정성을 높이는 점도를 확보 할 수 있게 해준다.

[0059] 만약, 점도가 상기 범위를 초과하면, 코팅액의 평탄성 저하로 인한 횡방향(TD, Transverse Direction) 두께가 불균일해지며 유동성이 없어져 균일한 도포가 곤란해지는 경우가 있고, 반대로 상기 범위보다 낮으면 코팅시 코팅액의 과도한 흐름으로 인한 얼룩 발생을 막을 수 있고 기계방향(MD, Mechanical Direction) 두께가 불균일해지는 문제를 일으킨다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 가교제는 고체 전해질 막의 형성을 용이하게 함으로써, 고체 전해질의 기계적 물성을 개선시킬 수 있다.

[0062] 상기 가교제는 테트라알릴옥시에탄(tetraallyl oxy ethane, TAOE) 일 수 있다.

[0063] 또한, 상기 가교제는 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 5 내지 10 중량%, 바람직하게는 6 내지 9 중량%, 보다 바람직하게는 7 내지 8 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 상기 범위 미만이면 고체 전해질의 형성이 어려울 수 있고, 상기 범위 초과이면 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[0065] 고분자 전해질의 제조방법

[0066] 본 발명은 또한, 종래 고체 전해질 대비 동등 수준 이상의 기계적 물성을 유지하면서 이온 전도도가 개선된 고체 전해질의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 고체 전해질의 제조방법은 (S1) 보론 나이트라이드와 폴리에틸렌글리콜-피렌(polyethylene glycol-pyrene)을 반응시켜, 상기 폴리에틸렌글리콜-피렌과 결합되어 표면 개질된 보론 나이트라이드를 형성하는 단계; (S2) 폴리실록산, 가교제 및 광개시제를 유기 용매에 용해시켜 혼합액을 형성하는 단계; (S3) 상기 혼합액에 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드와 리튬염을 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계; 및 (S4) 상기 슬러리를 기재 상에 캐스팅한 후 가교시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0067] 이하, 상기 고분자 전해질의 제조방법에 대해서 각 단계별로 보다 상세히 설명한다. 하기 각 단계에서 사용되는 물질의 종류, 물성 및 중량은 상술한 바와 동일하다.

[0069] (S1) 단계

[0070] (S1) 단계에서는, 보론 나이트라이드와 다환 방향족 탄화수소(multi aromatic hydrocarbon)를 반응시켜, 상기 다환 방향족 탄화수소와 결합되어 표면 개질된 보론 나이트라이드를 형성할 수 있다.

[0071] 상기 고체 전해질 내에서 보론 나이트라이드의 분산성을 향상시키기 위하여, 상기 보론 나이트라이드의 표면 개질을 하며, 이때, 표면 개질을 위해 상기 보론 나이트라이드와 다환 방향족 탄화수소를 반응시켜 물리적으로 결합시킨다. 상기 다환 방향족 탄화수소는 폴리에틸렌글리콜리 결합된 말단이 개질된 것일 수 있다.

[0072] 구체적으로, 상기 보론 나이트라이드와 폴리에틸렌글리콜-피렌을 포함하는 용액을 초음파 처리하고, 원심분리시킨 후 얻은 상층액을 여과(filtering)시켜 세척(washing)한 다음, 건조시켜 표면 개질된 보론 나이트라이드를 얻을 수 있다.

[0073] 상기 폴리에틸렌글리콜-피렌은 말단이 카르복실기로 개질된 폴리에틸렌글리콜과 1-피렌메탄올을 반응시켜, 상기 1-피렌메탄올의 말단을 상기 폴리에틸렌글리콜로 개질한 것이다.

[0075] (S2) 단계

[0076] (S2) 단계에서는, 폴리실록산, 가교제 및 개시제를 유기 용매에 용해시켜 혼합액을 형성할 수 있다. 상기 폴리실록산, 가교제 및 유기 용매의 종류, 특징 및 중량은 앞서 설명한 바와 같다.

[0077] 본 발명에 있어서, 상기 개시제는 폴리실록산과 가교제의 반응을 유도하여 고체 전해질 매트릭스를 형성하도록 할 수 있으며, 바람직하게는 상기 개시제는 광개시제일 수 있다.

[0078] 상기 광개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), (1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone) 및 (2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl-phosphineoxide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜일 수 있다.

[0079] 상기 개시제는 최종적으로 제조된 상기 폴리실록산 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%, 바람직하게는 7 내지 13 중량%, 보다 바람직하게는 9 내지 11 중량% 이 되도록 사용할 수 있다. 상기 범위 미만이면, 고체 전해질 자체가 형성될 수가 없고, 상기 범위 초과이면 개시제가 과량 첨가되더라도 고체 전해질 형성 반응이 더 많이 또는 더 빨리 진행되는 것이 아니므로 개시제 함량 증가에 따른 이익이 없다.

[0081] **(S3) 단계**

[0082] (S3) 상기 혼합액에 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드와 리튬염을 첨가하여 슬러리를 형성할 수 있다. 상기 표면 개질된 보론 나이트라이드와 리튬염의 물성, 특징 및 중량은 앞서 설명한 바와 같다.

[0083] 이때, 상기 보론 나이트라이드를 유기 용매에 분산 시킨 후, 리튬염을 첨가하여 슬러리를 형성할 수 있다.

[0084] 상기 유기 용매는 메탄올, 아세톤, 4-아세틸모폴린(4-acetylmorpholine), 2-메틸피리딘-1-옥사이드(2-methylpyridine-1-oxide), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 2-옥세판논(2-oxepanone), 부탄논(butanone), 2-펜탄논(2-pentanone) 및 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 상기 유기 용매는 메탄올일 수 있다.

[0086] **(S4) 단계**

[0087] (S4) 상기 슬러리를 기재 상에 캐스팅한 후 경화시킬 수 있다.

[0088] 구체적으로는, 상기 슬러리를 기재 상에 캐스팅하고 대기 조건에서 용매를 증발시켜 제거한 후, UV를 조사하고 경화시켜 고체 전해질을 제조할 수 있다.

[0089] 상기 기재는 슬러리를 캐스팅할 수 있는 기재라면 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 기재는 유리 기재 또는 이형 필름일 수 있다. 예를 들어, 상기 이형 필름으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부티렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부티렌나프탈레이트 등의 폴리에스터 수지; 폴리아미드 수지; 아크릴 수지; 폴리스티렌 및 아크릴로니트릴-스티렌 등의 스티렌계 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리락티에이드 수지; 폴리우레탄 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀 수지; 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드 등의 비닐 수지; 폴리아미드 수지; 설폰계 수지; 폴리에테르-에테르케톤계 수지; 알릴레이트계 수지; 또는 상기 수지들의 혼합물로 형성된 이형필름이 사용될 수 있다.

[0090] 또한, 상기 슬러리를 기재 상에 캐스팅하는 방법으로는, 스프레이법, 스크린 프린팅, 닥터블레이드법 및 슬롯다이법으로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 당업계에서 사용될 수 있는, 기재 상에 용액 또는 슬러리를 도포하는 방법이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0091] 상기 기재 상에 캐스팅된 슬러리가 경화되면, 형성된 고체 전해질을 상기 기재로부터 박리 할 수 있다.

[0092] 상기 경화는 열경화 또는 광경화일 수 있다. 상기 열경화는 50 내지 80℃, 바람직하게는 55 내지 75℃, 보다 바람직하게는 60 내지 70℃의 온도로 가열하여 경화시키는 것일 수 있다. 상기 열경화 온도가 상기 범위 미만이면 원하는 만큼 경화가 이루어지지 않아 고체 전해질을 얻을 수 없고, 상기 범위 초과이면 고체 전해질 자체의 물성이 변성될 수 있다. 상기 광경화는 UV 경화일 수 있다.

[0094] **리튬 이차전지**

[0095] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[0096] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하며, 이때 상기 전해질로서 전술한 바와 같은 고체 전해질을 사용할 수 있다.

[0097] 상기 고분자 전해질은 전기화학적으로 우수한 전압 안정성 및 양이온 수송률을 모두 만족시키면서도 높은 리튬 이온 전도도를 나타내어, 전지의 전해질로서 바람직하게 사용하여 전지의 성능을 개선할 수 있다.

[0098] 더불어, 상기 전해질은 리튬 이온 전도도를 더욱 높이기 위해, 이러한 목적으로 사용되는 물질을 더욱 포함할

수 있다.

- [0099] 필요한 경우, 상기 고분자 전해질은 무기 고체 전해질 또는 유기 고체 전해질을 더욱 포함한다. 상기 무기고체 전해질은 세라믹 계열의 재료로, 결정성 또는 비결정성 재질이 사용될 수 있으며, Thio-LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$), $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, LiPON, LiBON, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, LiI, Li_3N , $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{Nw}$ (w 는 $w < 1$), $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.
- [0100] 유기 고체 전해질의 예로는 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리 에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등의 폴리머 계열의 재료에 리튬염을 혼합한 것을 사용할 수 있다. 이때, 이들은 단독으로 또는 적어도 하나 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0101] 고분자 전해질로의 구체적인 적용 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 공지된 방법을 선정 또는 선택하여 적용할 수 있다.
- [0102] 고분자 전해질이 전해질로서 적용 가능한 리튬 이차전지는 양극 또는 음극의 제한이 없으며, 특히 고온에서 작동하는 리튬-공기 전지, 리튬 산화물 전지, 리튬-황 전지, 리튬 금속 전지 및 전고체 전지 등에 적용이 가능하다.
- [0103] 리튬 이차전지의 양극은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga ; $0.01 \leq x \leq 0.3$)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta ; $0.01 \leq x \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, FeS , CoS 및 NiS 등의 칼코겐화물, 스칸듐, 루테튬, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 산화물, 황화물 또는 할로겐화물이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는, TiS_2 , ZrS_2 , RuO_2 , Co_3O_4 , Mo_6S_8 , V_2O_5 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0104] 이러한 양극 활물질은 양극 집전체 상에 형성될 수 있다. 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [0105] 또한, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 갖는 음극 합제층이 형성되거나, 음극 합제층(일례로, 리튬 호일)을 단독으로 사용한다.
- [0106] 이때 음극 집전체나 음극 합제층의 종류는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 재질이 사용 가능하다.
- [0107] 또한, 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 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, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.
- [0108] 또한, 음극 활물질은 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 그래핀(graphene), 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소계 물질, Si계 물질, $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물;

리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0109] 여기에 더하여, 음극 활물질은 Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; 0<x≤1; 1≤y≤3; 1≤z≤8) 등의 금속 복합 산화물; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ 및 Bi₂O₅ 등의 산화물 등을 사용할 수 있고, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있다.

[0110] 이때, 상기 전극 합제층은 바인더 수지, 도전제, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0111] 상기 바인더 수지는 전극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위해 사용한다. 이러한 바인더 수지의 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 도전제는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.

[0113] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0114] 전술한 바의 리튬 이차전지의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-롤형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택 형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.

[0115] 이러한 상기 음극, 고분자 전해질 및 양극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 캡 플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬 이차전지를 제조한다.

[0116] 이때 리튬 이차전지는 사용하는 양극/음극 재질에 따라 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0117] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 고용량 및 높은 레이트 특성 등이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0121] **제조예 1: 폴리에틸렌글리콜-피렌 합성 (PEG-pyrene)**

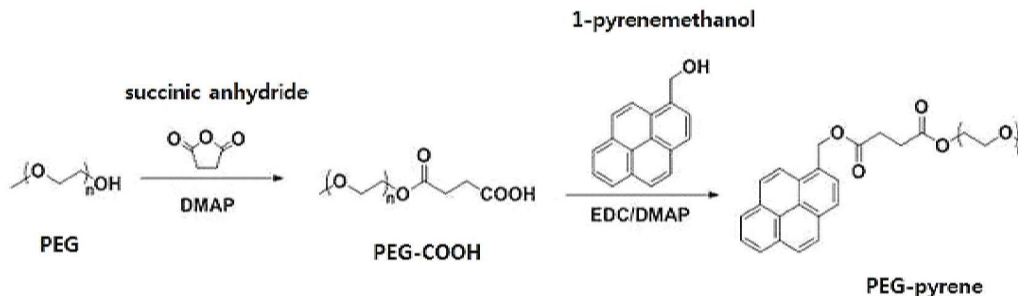
[0122] 고체 전해질의 필러로 사용하기 위한 보론 나이트라이드의 표면 개질을 하는데 사용하기 위한 폴리에틸렌글리콜

-피렌(PEG-pyrene)을 합성하였다.

(1)PEG-pyrene 합성

PEG-pyrene의 합성 과정은 하기 반응식 1과 같다.

<반응식 1>



(1-1)PEG의 말단을 카르복실기로 개질

용매인 클로로포름(chloroform)에 PEG(Mn=400, n=8.3)를 용해시키고, 숙신산 무수물(Succinic anhydride)과 촉매로서 DMAP(4-dimethylaminopyridine)를 첨가하여, 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 이때, 상기 PEG 1몰에 대하여 숙신산 무수물 1.2몰의 비율로 첨가하였으며, 상기 DMAP는 상기 PEG 1몰 대비 10몰%를 첨가하였다.

상기 반응 종료 후, 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, MC)에 녹여 물과의 추출(extraction)을 통해 정제하여, 말단이 카르복실기로 개질된 PEG를 얻었다 (PEG-COOH).

(1-2) 1-피렌메탄올 말단을 PEG로 개질

용매인 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF)에 1-피렌메탄올(1-pyrenemethanol)을 용해시키고, 상기 말단이 카르복실기로 개질된 PEG(PEG-COOH)와 촉매로서 EDC(Ethylene Dichloride)/DMAP를 첨가하여 50℃에서 21시간 동안 반응시켰다. 이때, 상기 1-피렌메탄올 1몰에 대하여 상기 말단이 카르복실기로 개질된 PEG(PEG-COOH)를 1.5몰의 비율로 첨가하였으며, 상기 EDC/DMAP는 각각 1몰 및 0.1몰의 비율로 첨가하였다.

상기 반응 종료 후, 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, MC)에 녹여 물과의 추출(extraction)을 통해 정제하여, 1-피렌메탄올의 말단을 PEG로 개질하였다 (PEG-pyrene).

(2)PEG-pyrene 합성 확인

도 1은 제조예 1에서 합성된, 카르복실기로 표면 개질된 폴리에틸렌글리콜(PEG-COOH)과 PEG로 표면 개질되어 1-피렌메탄올(PEG-pyrene)에 대한 ^1H NMR 그래프이다.

도 1을 참조하면, 제조예 1에서 실시된 합성반응에 의해 PEG-COOH 및 PEG-pyrene이 합성된 것을 ^1H NMR에 의해 확인할 수 있다.

비교 제조예 1: 퍼플루오로폴리에테르-피렌 합성 (PFPE-pyrene)

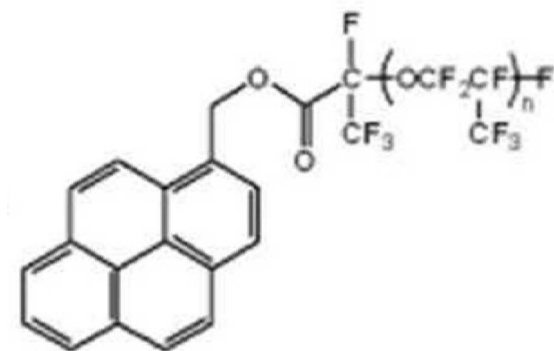
고체 전해질의 필러로 사용하기 위한 보론 나이트라이드의 표면 개질을 하는데 사용하기 위한 퍼플루오로폴리에테르-피렌(PFPE-pyrene)을 합성하였다.

(1)PFPE-pyrene 합성

PFPE과 1-피렌메탄올을 1.2:1의 몰 비율로 티오닐 클로라이드(thionyl chloride, SOCl_2)에 녹인 후, 80℃에서

12시간 동안 반응시켜, 하기 화학식 1로 표시되는 PFPE-pyrene을 합성하였다. 남아있는 티오닐 클로라이드는 증발시키고, 클로로포름을 이용하여 반응하지 않은 1-피렌메탄올을 워싱하여 제거하였다.

[0144] <화학식 1>



[0145]

[0146] 상기 식에서, n은 10 내지 30인 정수이다.

[0148] (2) PFPE-pyrene 합성 확인 실험

[0149] 도 2는 비교 제조예 1에서 합성된, 퍼플루오로폴리에테르-피렌(PFPE-pyrene)의 C-NMR 그래프이다.

[0150] 도 2를 참조하면, 비교 제조예 1에서 실시된 합성반응에 의해 PFPE-pyrene 이 합성된 것을 C-NMR에 의해 확인할 수 있으며, 1-피렌메탄올의 히드록실(hydroxyl) 그룹이 PFPE로 잘 개질 되었음을 알 수 있다.

[0152] **제조예 2: 폴리실록산 합성 (BPS, Branched polysiloxane)**

[0153] 염산(0.104 mol)을 에탄올 수용액(물 4.3 g + 에탄올 18.4 g)에 녹인 후, 상기 용액에 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란((3-Mercaptopropyl)methyldimethoxysilane, 0.02 mol)과 3-머캅토프로필트리메톡시실란((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane, 0.02 mol)을 첨가하여 50℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 그 후, 반응물을 증류수에 침전시켜 불순물을 제거한 후, 합성된 폴리실록산을 얻었다.

[0154] 도 3은 제조예 2에서 합성된 폴리실록산(BPS)에 대한 ^1H -NMR 그래프이다.

[0155] 도 3을 참조하면, 제조예 2의 합성반응에 의해 폴리실록산이 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0157] **제조예 3: 알릴 폴리에틸렌글리콜 합성(APEG, Allyl functionalized poly(ethylene glycol))**

[0158] 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르(Poly(ethylene glycol) methyl ether, Mw 350 g/mol, 35 g, 0.10 mol) 과 알릴 브로마이드(allyl bromide, 0.11 mol)를 톨루엔 100 ml에 녹이고, NaOH(0.11mol)를 녹여 45℃에서 16시간 동안 반응시켰다. 그 후, 반응물을 NaCl 수용액과 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출하고 정제하여, 합성된 APEG를 얻었다.

[0159] 도 4는 제조예 3에서 합성된 알릴 폴리에틸렌글리콜(APEG)에 대한 ^1H -NMR 그래프이다.

[0160] 도 4를 참조하면, 제조예 3의 합성반응에 의해 APEG이 합성된 것을 확인할 수 있다.

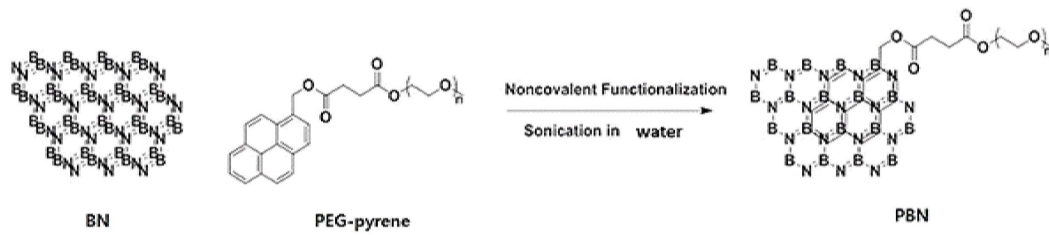
[0162] **실시예 1 내지 실시예 4**

[0163] 하기 표 1에 기재된 바와 같은 조성비에 따라 아래와 같은 방법으로 고체 전해질을 제조하였다.

[0164] (1)보론 나이트라이드의 표면개질

[0165] 하기 반응식 2에 따라 보론 나이트라이드(BN)의 표면개질 반응을 실시하였다.

[0166] <반응식 2>



[0167]

[0168] BN 0.1g과 상기 제조예 1에서 얻은 PEG-pyrene 0.1g을 물 100 ml에 녹여, 20 시간 동안 초음파(sonification) 처리 하였다.

[0169] 그 후, 10000 rpm의 속도로 15분 동안 원심분리를 하면서, 3번에 걸쳐 상층액을 모은 후, 50℃에서 건조시켜, PEG-pyrene으로 표면 개질된 보론 나이트라이드를 얻었다 (PBN).

[0170] 이때, 상기 BN과 PEG-pyrene 비공유 결합 기능화(noncovalent functionalization)에 의해 결합하여, BN의 표면 이 개질된다.

[0172] (2)폴리실록산, 가교제 및 광개시제의 혼합액 제조

[0173] 상기 제조예 2에서 얻은 폴리실록산 ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$) 0.1 g에 제조예 3에서 얻은 알릴 폴리에틸렌글리콜 (APEG)과 테트라알릴옥시에탄(tetraallyloxyethane, TAOE)을 4:1의 몰비율로 혼합하였다. 광개시제인 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, DMPA)을 폴리실록산 대비 10 중량% 추가로 혼합한 후, 메탄올 0.4 g에 녹여 혼합액을 얻었다.

[0175] (3)표면 개질된 보론 나이트라이드를 포함하는 슬러리 제조

[0176] 상기 (1)에서 얻은 표면 개질된 BN(PBN)과 리튬염으로서 LiTFSI($[EO/Li]=0.07$) 을 상기 (2)에서 얻은 혼합액에 첨가하고 3시간 동안 초음파 처리하여 슬러리를 얻었다. 이때, EO는 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide)를 의미하고, $[EO/Li]$ 는 EO와 Li의 몰비를 의미하는 것이다.

[0178] (4)고체 전해질 제조

[0179] 상기 (3)에서 얻은 슬러리를 2.5 cm x 2.5 cm 유리에 캐스팅한 후, 1 시간 동안 UV 조사하여 경화시켜 고체 전해질 막을 제조하였다.

표 1

단위: 중량(g)		비교예1 (CPE0)	실시예1 (CPE0.1)	실시예2 (CPE0.2)	실시예3 (CPE0.5)	실시예4 (CPE1)	비교예2
필러 ^{주1)}	PBN	0	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0
	FBN	0	0	0	0	0	0.0005
고분자	BPS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	APEG	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297
가교제	TAOE	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
광개시제	DMPA	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
리튬염	LiTFSi	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113

[0183] 주1) 폴리실록산(BPS) 100 중량%를 기준으로 한 필러(PBN)의 중량%는 각각 비교예 1(CPE0, 0 중량%), 실시예

1(CPE0.1, 0.1 중량%), 실시예 2(CPE0.2, 0.2 중량%), 실시예 3(CPE0.5, 0.5 중량%), 실시예 4(CPE1, 1 중량%)임.

비교예 1

상기 표 1에 기재된 조성에 따라 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, PEG로 표면 개질된 보론 나이트라이드 (PBN)을 사용하지 않고 고체 전해질을 제조하였다.

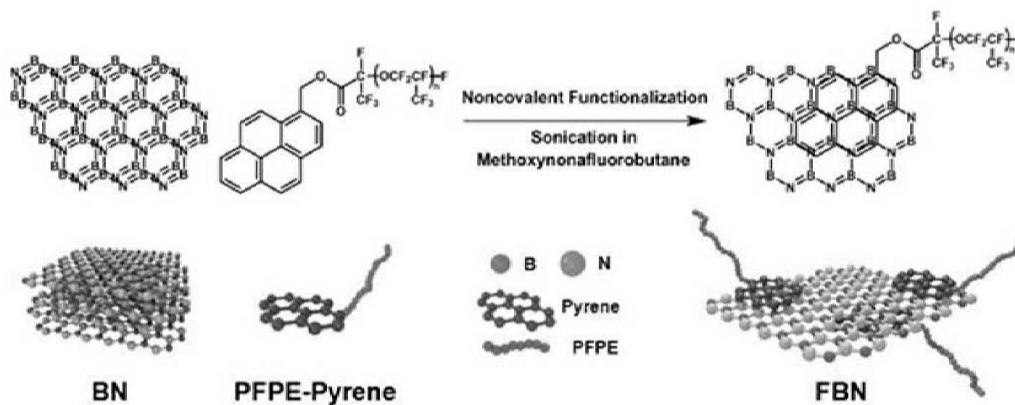
비교예 2

상기 표 1에 기재된 조성에 따라 실시예 1에서 사용한 필러인, PEG로 표면 개질된 BN(PBN) 대신 PFPE로 표면 개질된 BN(FBN)을 사용하여 고체 전해질을 제조하였다.

(1)보론 나이트라이드의 표면개질

하기 반응식 3에 따라 보론 나이트라이드(BN)의 표면개질 반응을 실시하였다.

<반응식 3>



BN 0.1g과 상기 비교 제조예 1에서 얻은 PFPE-pyrene 0.1g을 메톡시노나플루오로부탄 (methoxynonafluorobutane) 100ml에 녹여, 20시간 동안 초음파(sonification) 처리 하였다.

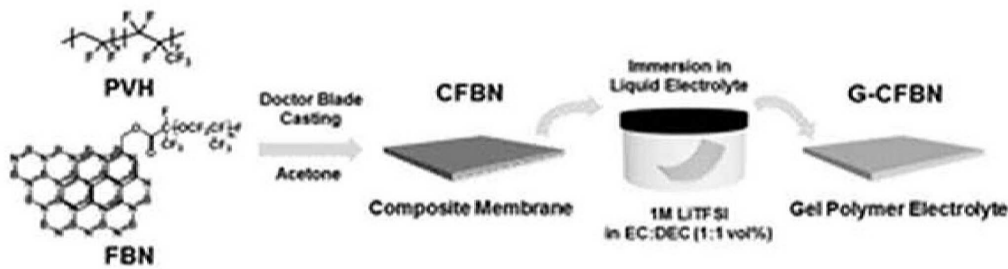
그 후, 30000 rpm의 속도로 15분 동안 원심분리를 하면서, 3번에 걸쳐 상층액을 모은 후, 아세톤을 증발시켜, PFPE-pyrene으로 표면 개질된 보론 나이트라이드를 얻었다 (FBN).

이때, 상기 BN과 PFPE-pyrene 비공유 결합 기능화(noncovalent functionalization)에 의해 결합하여, BN의 표면이 개질된다(FBN).

(2)겔 고분자 전해질 제조(G-CFBN)

하기 반응식 4에 따라 겔 고분자 전해질(Gel Polymer Electrolyte, G-CFBN)을 제조하였다.

<반응식 4>



아세톤 용매에 FBN을 녹이고 3시간 동안 초음파(sonication) 처리한 후, PVDF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene), PVH)과 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이때, FBN의 사용량은 최종 제조된 고체 전해질 막의 전체 중량을 기준으로 0.5 중량%가 되도록 하였다.

닥터 블레이드(doctor blade)에 의해 상기 혼합액을 캐스팅하여 막(Composite Membrane, CFBN)을 형성하였다.

그 후, 아르곤 조건 하에서 상기 혼합액을 액체 전해질에 24 시간 동안 함침시켜, 겔 고분자 전해질을 제조하였다(Gel Polymer Electrolyte, G-CFBN). 상기 액체 전해질은 EC/DEC (v/v = 1:1) 및 LiTFSI 을 포함하는 것이다.

비교예 3

필러를 포함하지 않은 PVH(PVDF-HFP, Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene))막을 제작한 후, 이를 전해액 (1M LiTFSI in EC:EDC (1:1 vol%))에 함침시켜 만든 겔 고분자 전해질을 제조하였다 (G-PVH).

비교예 4

상용화된 전해질막인 Celgard®2325를 전해액 (1M LiTFSI in EC:EDC (1:1 vol%))에 함침시켜 전해질을 제조하였다 (LE-Celgard)

실험예 1

실시에 및 비교예에서 제조된 물질들에 대한 구조를 확인하는 실험을 실시하였다.

도 5는 실시에 1에서 합성된, PEG로 표면개질된 BN에 대한 TGA(Thermo Gravimetric Analyzer) 그래프이다.

도 5를 참조하면, BN에 4.3 중량% 이상의 PEG-pyrene이 물리적으로 결합된 것을 알 수 있다.

도 6a는 실시에 1 내지 4에서 제조된 고체 전해질 막의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이고, 도 6b는 실시에 1 내지 4에서 제조된 고체 전해질 막의 라만 스펙트럼(Raman Spectrum)을 나타낸 것이며, 도 6c는 비교예 1에서 제조된 고체 전해질 막의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다.

도 6a를 참조하면, 실시에 1 내지 4에서 UV 가교 후 폴리실록산(BPS)의 티올(thiol, -SH) 그룹에 해당하는 피크가 사라지는 것을 통하여, 알릴 폴리에틸렌글리콜(APEG)의 알릴기와 BPS의 티올간의 반응이 이루어져, 폴리실록산의 측쇄가 PEG로 개질되었음을 알 수 있다.

또한, 도 6b를 참조하면, 실시에 1 내지 4에서 UV 가교 후 알릴 폴리에틸렌글리콜(APEG)의 C=C 결합 피크가 사라지는 것을 알 수 있다.

또한, 도 6c를 참조하면, 비교예 1에서 UV 가교 후 폴리실록산(BPS)의 티올(thiol, -SH) 그룹에 해당하는 피크가 사라지는 것을 알 수 있다.

- [0223] 도 7a 내지 7c는 각각 비교예 2의 겔 고분자 전해질 제조시 사용되는 필러인, 퍼플루오로폴리에테르-피렌(PFPE-pyrene)로 표면 개질된 보론 나이트라이드(FBN)에 대한 TEM(transmission electron microscope) 사진, 라만 스펙트럼 및 TGA 그래프이다.
- [0224] 도 7a를 참조하면, 비교예 2의 겔 고분자 전해질(G-CFBN) 제조시 사용된 필러인 FBN에 대한 TEM 사진에서 F와 O의 시그널을 확인할 수 있었다.
- [0225] 또한, 도 7b를 참조하면, 라만 스펙트럼을 통해서 상기 FBN에서 PFPE-pyrene의 라만 밴드를 확인할 수 있었다.
- [0226] 또한, 도 7c를 참조하면, 열중량(TGA) 그래프를 통해서 FBN 전체 중량을 기준으로 PFPE-pyrene이 4.7 중량% 포함되어 BN의 표면을 개질한 것을 확인할 수 있다.
- [0228] 도 8은 비교예 2에서 제조된 겔 고분자 전해질의 FE-SEM(field emission scanning electron microscope) 사진이다.
- [0229] 도 8을 참조하면, 비교예 2의 겔 고분자 전해질(G-CFBN)의 막에 기공이 존재하는 구조라는 것을 알 수 있다.

[0231] 실험예 2

- [0232] 실시예 및 비교예에서 제조된 고체 전해질 막에 대한 이온 전도도를 계산하였다.
- [0233] 저항 측정기(IM-6ex, ZAHNER-Elektrik GmbH)를 이용하여 25℃, 10 Mv, 10¹ 내지 10⁶ Hz의 조건으로 고체 전해질 막의 저항을 측정한 후, 하기 식 1에 따라 이온 전도도(σ)를 계산하였다.

[0235] [식 1]

$$[0236] \sigma = (1/R) \times (d/A)$$

[0237] 상기 식에서 σ 는 이온 전도도, R은 고체 전해질의 저항, d는 고체 전해질의 두께, A는 고체 전해질의 면적이다.

[0239] 도 9a 및 9b는 각각 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질에 대한 이온 전도도 그래프 및 온도에 따른 이온 전도도 그래프를 나타낸 것이다.

[0240] 도 9a를 참조하면, 필러인 PBN이 포함되지 않은 비교예 1(CPE0)의 고체 전해질 막은 2 x 10⁻⁵ S/cm 내지 3 x 10⁻⁵ S/cm (25℃)의 이온 전도도를 나타내는 반면, PBN을 포함하는 실시예 1 내지 4(CPE0.1 내지 CPE1)의 고체 전해질 막은 비교예 1에 비해 큰 이온 전도도를 나타내며, 특히, PBN의 함량이 0.5 중량%인 실시예 3(CPE0.5)의 이온 전도도가 1.3 x 10⁻⁴ S/cm으로서 가장 높은 것으로 나타났다.

[0241] 또한, 도 9b를 참조하면, 고체 전해질의 온도와 이온 전도도는 비례하는 것을 알 수 있다.

[0242] 또한, 하기 표 2는 실시예 3과 비교예 1의 이온 전도도를 비교한 것으로, 60℃에서 비교예 1의 이온 전도도가 25℃에서 실시예 3의 이온 전도도와 유사하게 되는 것을 알 수 있다.

표 2

	필러(BPN) 함량	이온 전도도
실시예 3 (CPE0.5)	0.5 중량%	1.3 x 10 ⁻⁴ S/cm (25℃)
비교예 1(CPE0)	0 중량%	4.0 x 10 ⁻⁴ S/cm (60℃)

[0244] 실험예 3

- [0245] 실시예 및 비교예에서 제조된 고체 전해질 막에 대한 열적 안정성에 대한 실험을 실시하였다.
- [0246] 열중량 분석기(TGA Q-5000IR, TA instrument)를 이용하여, 고체 전해질 막의 열분해 온도를 측정하였다.
- [0247] 도 10은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질에 대한 열중량(TGA) 그래프를 나타낸 것이다.
- [0248] 도 10을 참조하면, 고체 전해질 막의 초기 중량을 기준으로 하여 5 중량%가 감소된 온도($T_{d, 5 wt\%}$)는, PBN의 함량이 상이한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 모두 270℃ 정도로 유사한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로부터, 고체 전해질 막은 일반적인 액체 전해질에 비해 높은 열 안정성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0250] **실험예 4**
- [0251] 실시예 중 이온 전도도가 가장 높게 나타난, PBN의 함량이 0.5 중량%인 실시예 3(도 9a 참조)의 고체 전해질 막에 대한 전기 화학적 안정성에 대한 실험을 실시하였다.
- [0252] 전기 화학적 안정성은 25℃, 스캔 속도(scan rate) 1 mVs⁻¹의 조건 하에서, 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)에 의해 측정하였다.
- [0253] 도 11은 실시예 3의 고체 전해질 막에 대하여 선형주사전위법에 의해 측정된 전류-전위 곡선으로서, 실험을 총 2회 실시하여 그 결과를 나타낸 것이다.
- [0254] 도 11을 참조하면, Li 양극 대비 구동 전압 약 4.5V 부터 전류가 급격하게 증가하기 시작하는 것으로 나타났으며, 이로부터 상기 구동 전압 내에서는 전기 화학적으로 충분히 안정적인 고체 전해질 막이라는 것을 알 수 있다.
- [0256] 한편, 비교예 1은 필러인 PBN을 포함하지 않는 고체 전해질 막으로서, 전기 화학적 안정성에 대한 실험을 실시하지는 않았으나, 일반적으로 필러가 증가하면 막의 전기화학적 안정성 또한 증가하므로, 실시예 3과 동일한 폴리스일록산 매트릭스를 사용하므로 유사한 수준의 전기 화학적 안정성이 확보될 것이라 예상된다.
- [0258] **실험예 5**
- [0259] 비교예 2, 3, 4에서 각각 제조된 겔 고분자 전해질(G-CFBN, G-PVH, LE-Celgard)을 포함하는 전지에 대한 성능 실험을 실시하였다.
- [0260] 음극을 리튬 금속(Li), 전해질은 상기 겔 고분자 전해질(G-CFBN, G-PVH, LE-Celgard), 양극을 LiFePO₄(LFP)로 하는 셀(Li/G-CFBN/LFP, Li/G-PVH/LFP, Li/LE-Celgard/LFP)에 대한 셀 단락 실험 및 수명 성능 실험을 실시하였다.
- [0261] 상기 출력성능 실험은 1 mA/cm²의 전류밀도에서 약 1950시간 동안 실시하였다.
- [0262] 또한, 상기 수명 성능 실험은 10C에서 500 사이클 동안 실시하였다.
- [0263] 도 12a 및 12b는 각각 비교예 2, 3 4의 겔 고분자 전해질(G-CFBN, G-PVH, LE-Celgard)을 각각 포함하는 셀에 대한 리튬덴드라이트 억제성능 및 수명 성능 실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0264] 도 12a를 참조하면, 비교예 2의 겔 고분자 전해질(G-CFBN)을 포함하는 셀의 경우 1950 시간 동안 셀이 단락되지 않는 것을 확인하였다.
- [0265] 또한, 도 12b를 참조하면, 비교예 2의 겔 고분자 전해질(G-CFBN)을 포함하는 셀의 경우 10C 조건에서 500 사이클 시험 이후에도 82%의 용량이 유지(retention)됨을 확인하였다.
- [0266] 이와 같은 결과는 상기 G-CFBN에서 필러로 사용된 판상형의 BN이 음극의 리튬 금속 덴드라이트의 형성을 억제하는 것에 기인한 것임을 유추할 수 있다.
- [0268] 비교예 2에서 제조된 겔 고분자 전해질(G-CFBN)에 대한 이온 전도도(ionic conductivity) 및 양이온 수송률

(t_{Li^+})을 측정하였다.

[0269] 상기 이온 전도도는 실험예 2와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0270] 상기 양이온 수송률은 상기 Li/G-CFBN/LFP 셀에 대하여, 10mV의 전압을 부여하고 20h 동안의 전류 변화 측정을 이용하였다. 양이온 수송률(t_{Li^+})은 하기 식 2에 따라 정상 상태의 전류량 (I^S)과 초기 상태의 전류량 (I^0)의 비로 하여 계산하였다.

[0271] [식 2]

$$t_{Li^+} = I^S / I^0$$

[0272]

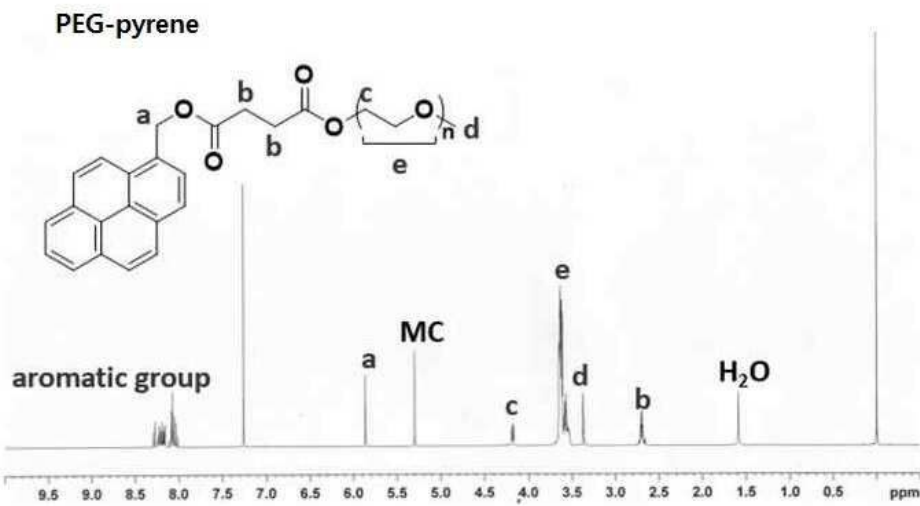
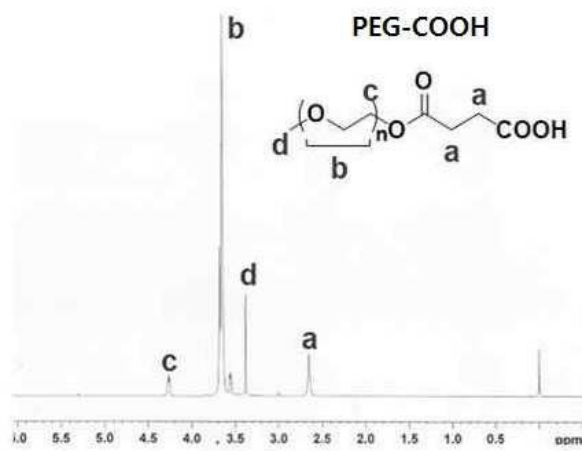
[0273] 도 13은 비교예 2, 3 4의 겔 고분자 전해질(G-CFBN, G-PVH, LE-Celgard)을 포함하는 셀에 대하여 측정한 이온 전도도 및 양이온 수송률을 측정한 그래프이다.

[0274] 도 13을 참조하면, 보론 나이트라이드(FBM), PVDF-HFP 및 아세톤간의 상용성(compatibility) 차이로 인해 캐스팅 후 아세톤이 우세한(dominant) 부분의 아세톤 증발에 의해 기공이 많이 형성되어 0.5 중량%의 FBN를 함유한 겔 전해질의 경우 210%의 높은 액체 전해질 uptake값이 측정되었다. 이에 따라 상온에서 8×10^{-4} S/cm의 높은 이온전도도가 구현되었다.

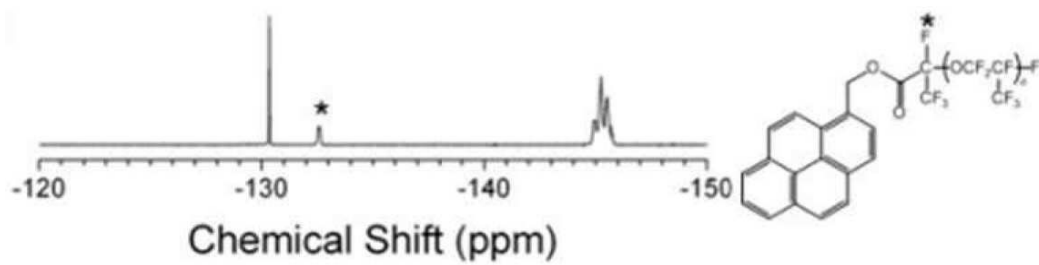
[0276] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

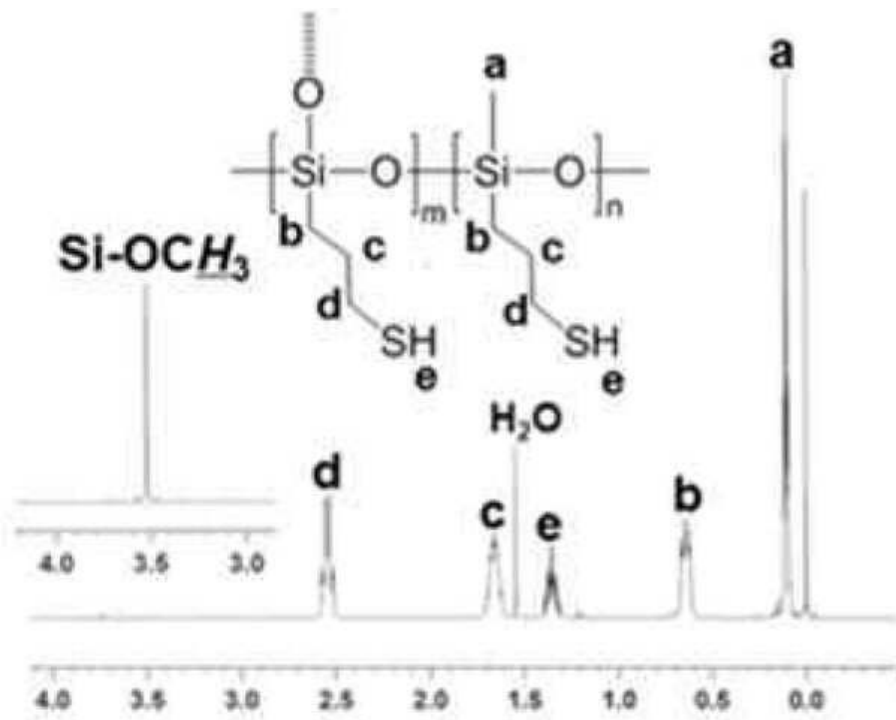
도면1



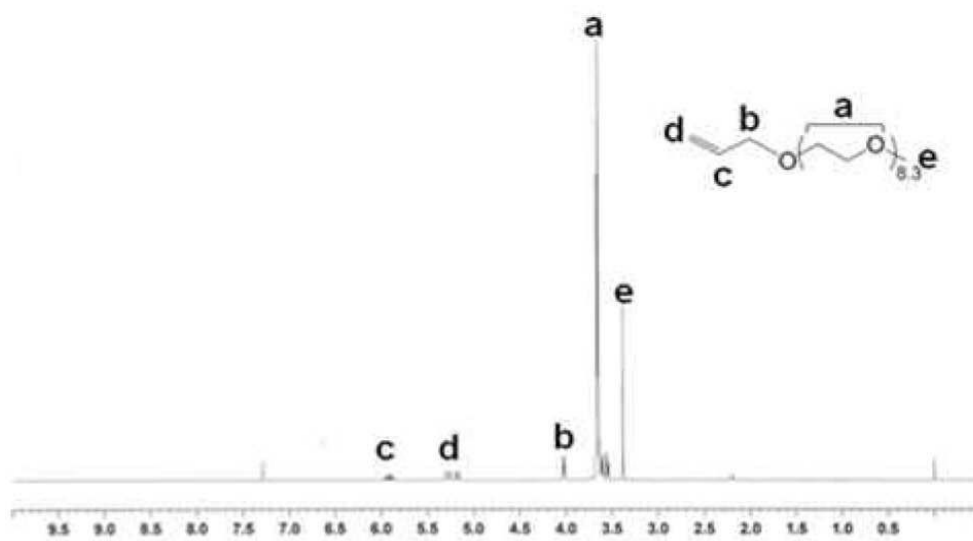
도면2



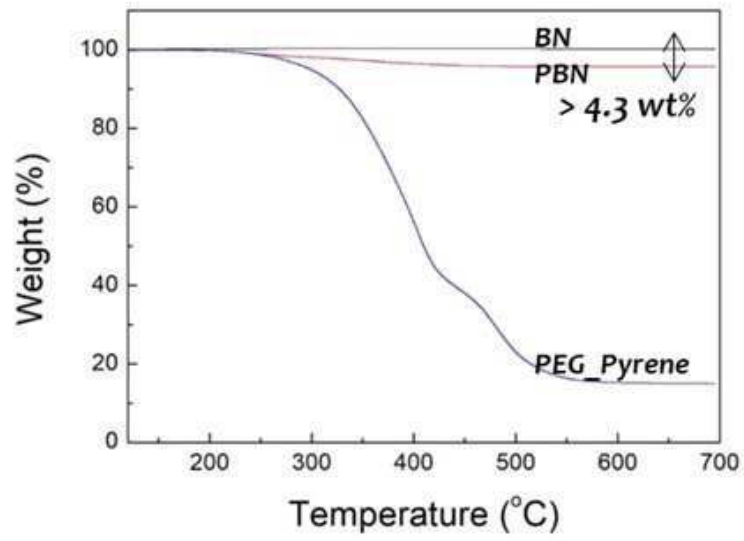
도면3



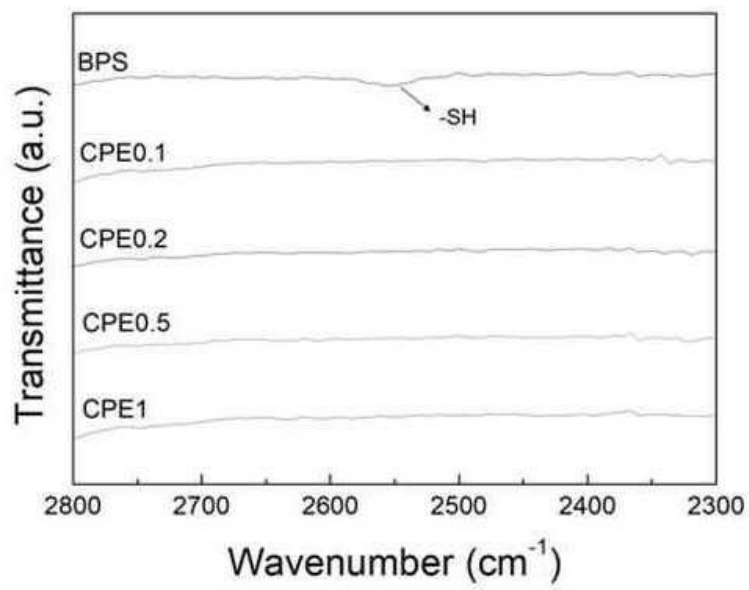
도면4



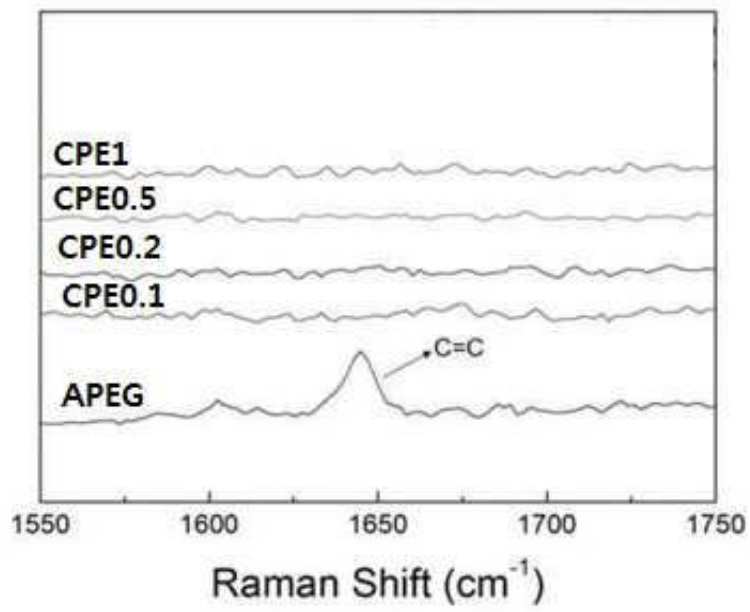
도면5



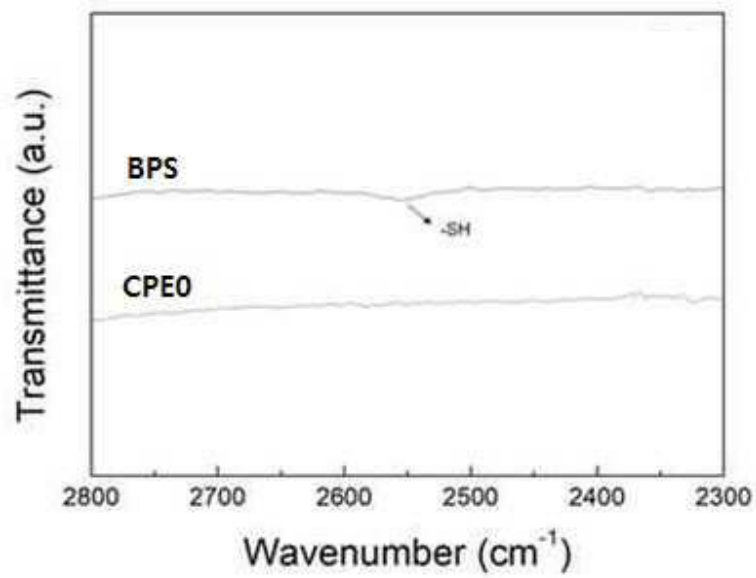
도면6a



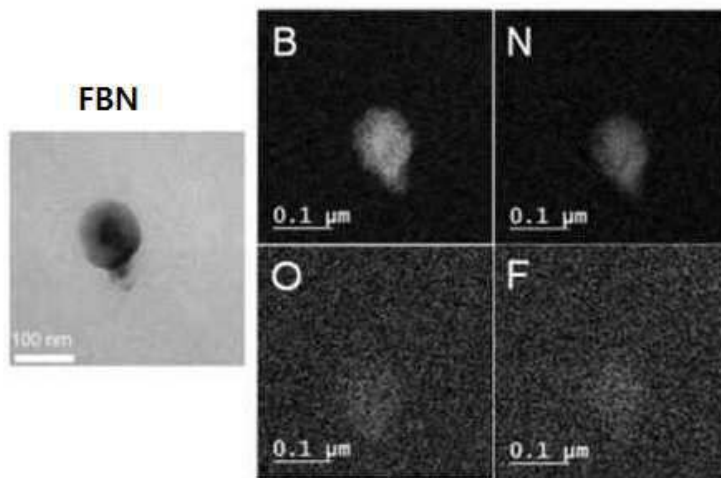
도면6b



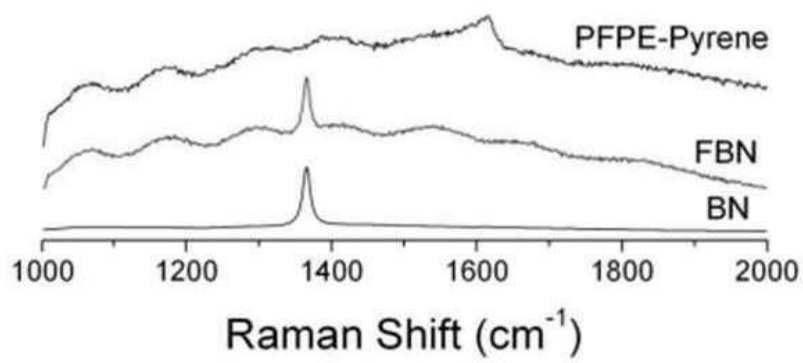
도면6c



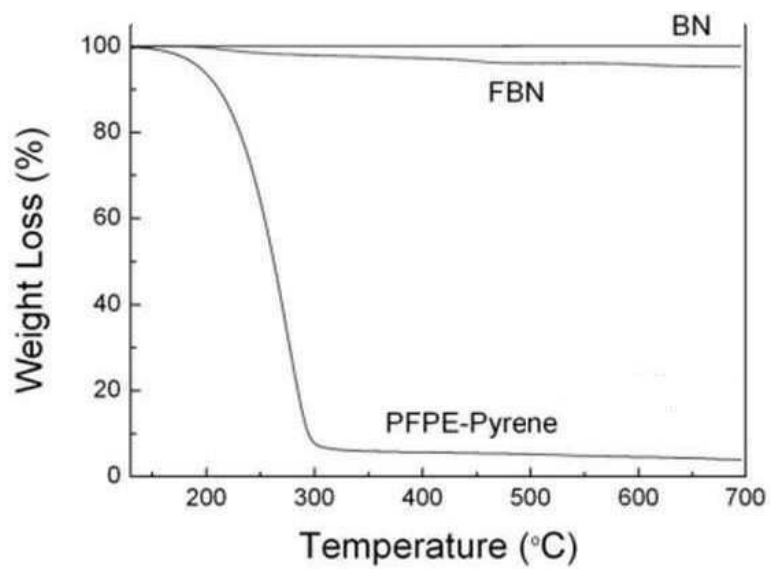
도면7a



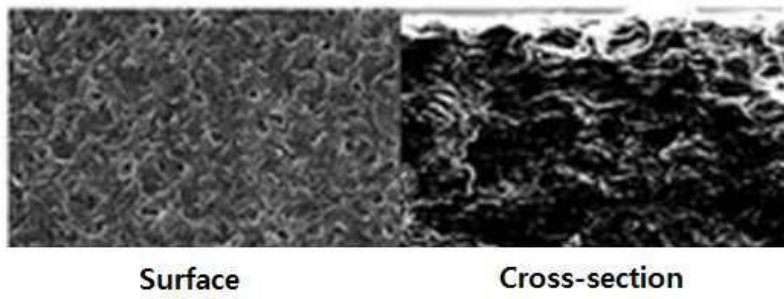
도면7b



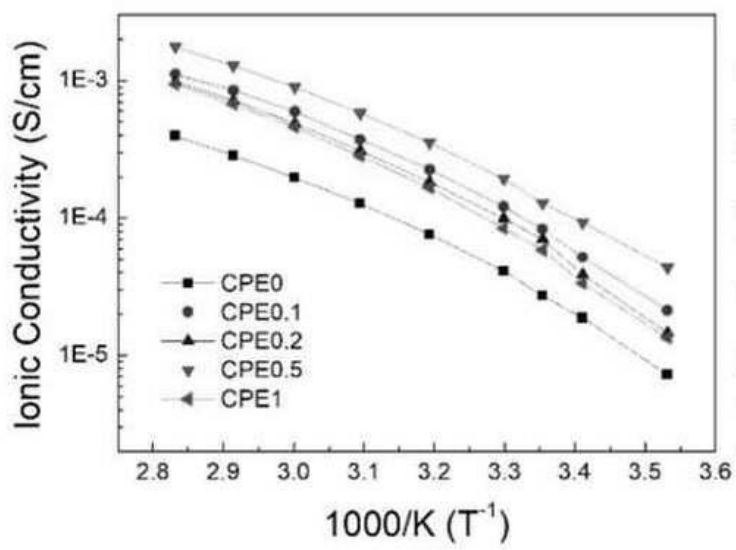
도면7c



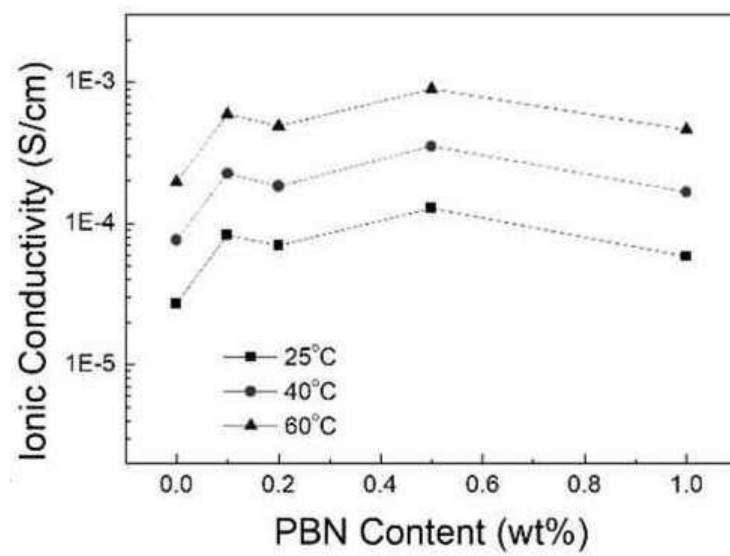
도면8



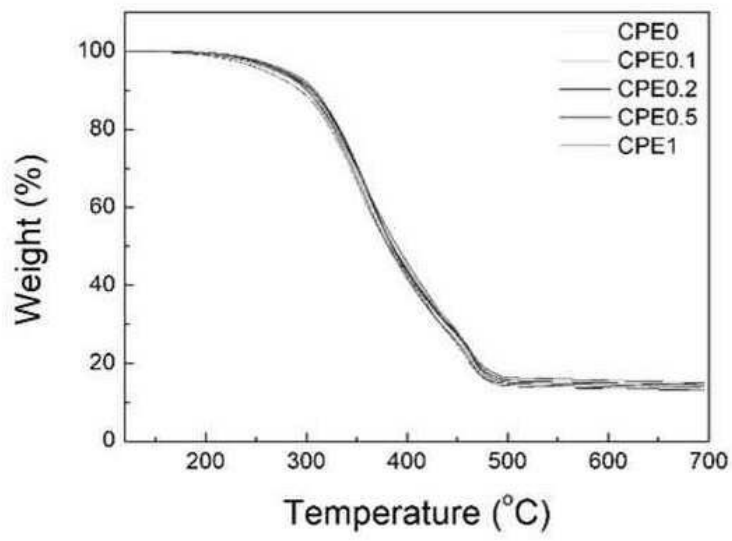
도면9a



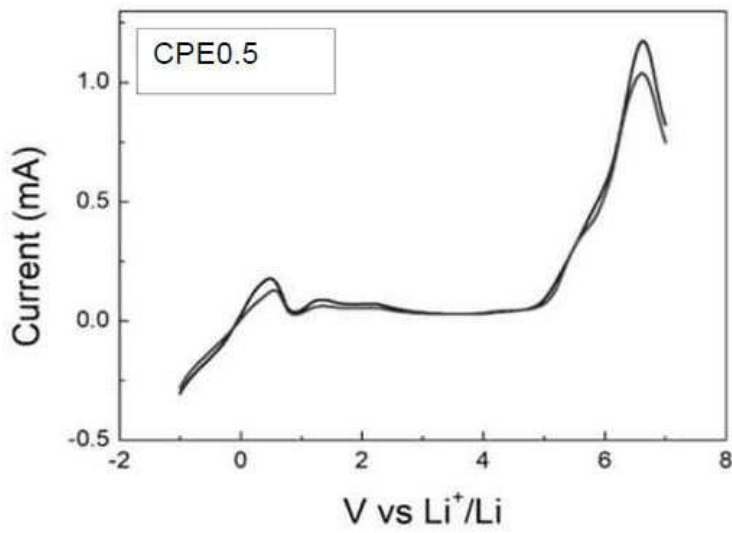
도면9b



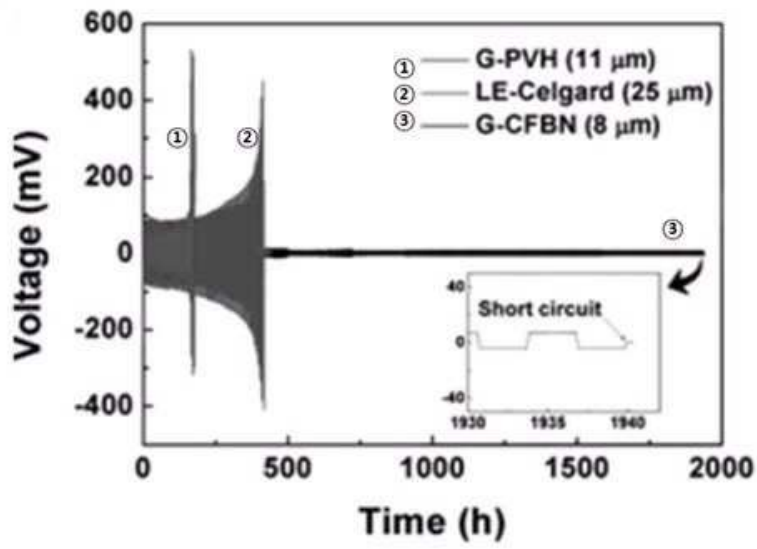
도면10



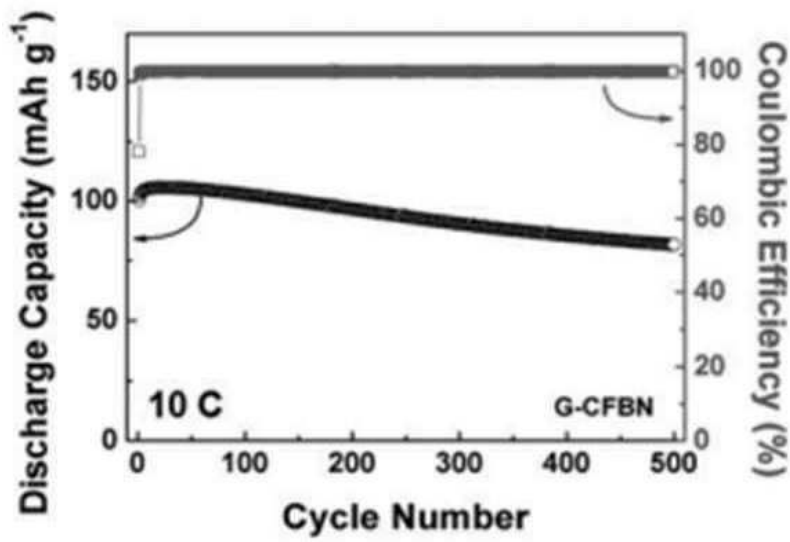
도면11



도면12a



도면12b



도면13

