

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 10월 18일 (18.10.2018) WIPO | PCT

WO 2018/190665 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004316

(22) 국제출원일: 2018년 4월 13일 (13.04.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0048292 2017년 4월 14일 (14.04.2017) KR
10-2018-0042604 2018년 4월 12일 (12.04.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김승하 (KIM, Seungha); 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최영
철 (CHOI, Youngcheol); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채종현 (CHAE,
Jonghyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기
술연구원, Daejeon (KR). 김경훈 (KIM, Kyoung Hoon);
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,

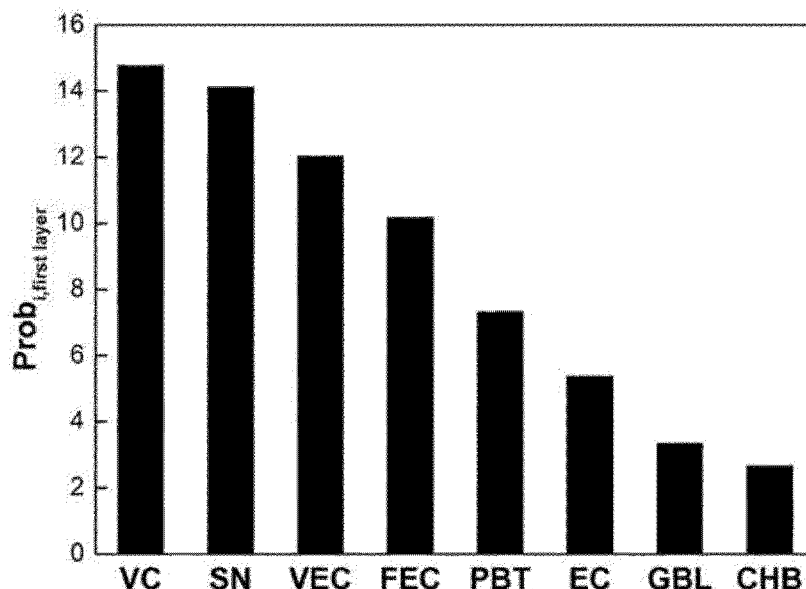
Daejeon (KR). 이연주 (LEE, Yeonju); 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김대
일 (KIM, Daeil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화
학 기술연구원, Daejeon (KR). 김루시아 (KIM, Lucia);
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,
Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.); 06233 서울시
강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 홍은빌딩) (위너비
특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고분자 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer solid electrolyte having high ion conductivity and interfacial stability, and can provide a lithium secondary battery having improved performance since the polymer solid electrolyte has excellent reachability to the surface of a cathode and an additive having a characteristic facilitating film formation at the cathode because of low oxidation potential is included, such that a film is easily formed on the surface of the cathode.

(57) 요약서: 본 발명은 높은 이온 전도도 및 계면 안정성을 갖는 고분자 고체 전해질에 관한 것으로, 상기 고분자 고체 전해질은 양극 표면으로의 도달성이 우수하고, 산화전위가 낮아 양극에서의 피막 형성이 용이한 특성을 가지는 첨가제를 포함함으로써, 양극 표면에 피막이 쉽게 형성되도록 하여, 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/190665 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 고분자 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 4월 14일자 한국 특허 출원 제10-2017-0048292호 및 2018년 4월 12일자 한국 특허 출원 제10-2018-0042604호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 고분자 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 리튬 이차전지는 스마트폰이나 노트북, 태블릿 PC를 비롯한 소형 전자기기에서 자동차 배터리 등 다양한 산업에서 사용되고 있다. 이들은 소형화, 경량화, 고성능화, 및 고용량화의 기술 방향으로 발전이 이루어지고 있다.
- [4] 리튬 이차전지는 음극, 양극 및 전해질을 포함한다. 상기 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 리튬, 탄소 등이 사용되며, 양극 활물질로는 전이금속 산화물, 금속 칼코젠 화합물, 전도성 고분자 등이 사용되고, 전해질로는 액체 전해질, 고체 전해질 및 고분자 전해질 등이 사용되고 있다.
- [5] 그 중, 고분자 전해질은 액체 전해질에서 발생하는 액체의 누액과 같은 문제점이 없어 환경 친화적이고, 박막화 및 필름 형태의 가공이 가능하여 원하는 모든 형태로 소자의 구조 변경이 용이한 장점이 있다.
- [6] 고분자 전해질은 고분자와 리튬염, 비수계 유기용매(선택적) 및 기타 첨가제 등으로 구성되는 물질로서 상온에서 대략 10^{-8} S/cm 의 이온 전도도를 나타내므로, 비수계 액체 전해질보다 성능이 많이 저하되는 문제가 있었다.
- [7] 이에, 이러한 문제를 극복하고자 상온에서 이온 전도도가 높은 이온 전도성 고분자 전해질을 개발하여 고분자와 도펀트 사이의 전하이동(charge transfer)을 원활하게 함으로써, 고분자 전해질의 이온 전도도가 비수계 액체 전해질의 이온 전도도와 유사한 10^{-3} S/cm까지 향상될 수 있음이 보고된 바 있다.
- [8] 이와 같이 상온에서 이온 전도도가 높은 이온 전도성 고분자 전해질의 경우 도펀트와의 전하이동이 용이해져 이온 전도도는 향상될 수 있으나, 불안정한 산화전위를 나타내어 계면 안정성이 저하되는 문제점이 있다.
- [9] 따라서, 우수한 이온 전도도 뿐만 아니라 계면 안정성까지 확보할 수 있는 고분자 전해질의 개발이 필요하다.
- [10] [선행기술문헌]
- [11] [비특허문헌]
- [12] (1) Long *et al*, J. Mater. Chem. A, 2016, 10038
- [13] (2) Vatamanu *et al*, JPCC, 2012, 1114

발명의 상세한 설명

기술적 과제

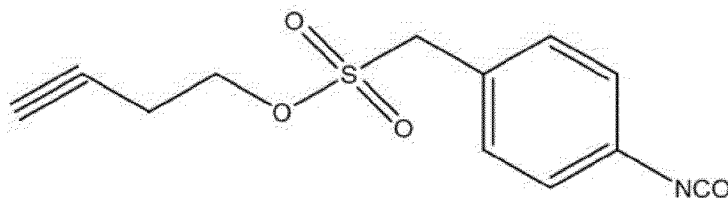
- [14] 상기한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명자들은 이온 전도도와 우수한 계면 안정성을 동시에 확보할 수 있는 고분자 고체 전해질을 개발하기 위해 다양한 연구를 수행한 결과, 첨가제로서 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지가 높은 유기 화합물을 선정하였으며, 상기 유기 화합물의 HOMO 에너지가 높을수록 전해질 분자로부터 전자가 잘 빠져나가 이온 전도도가 우수하고, 양극 표면에서 산화가 용이하여 양극 보호층 피막 형성에 유리하거나 양극 표면에 흡착하여 양극 표면을 보호하여 양극 계면의 산화안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.
- [15] 따라서, 본 발명의 목적은 고분자 고체 전해질을 제조하기 위한 고분자 고체 전해질을 제공하는데 있다.
- [16] 또한, 본 발명은 상기 고분자 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [17] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 전해질용 전해질용 고분자, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 고분자 고체 전해질에 있어서, 상기 첨가제는 -8.5 eV 이상의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지를 가지는 유기 화합물인 고분자 고체 전해질을 제공한다.
- [18] 상기 HOMO 에너지는 -7.6 eV 이상일 수 있다.
- [19] 상기 유기 화합물은 비닐렌 카보네이트(VC: vinylene carbonate); 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate); 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC: vinyl ethylene carbonate); 피리딘-보론 트리플루오라이드(PBT: pyridine-boron trifluoride); 숙시노니트릴(SN: succinonitrile); 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물; 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 4로 표시되는 화합물; 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물;로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

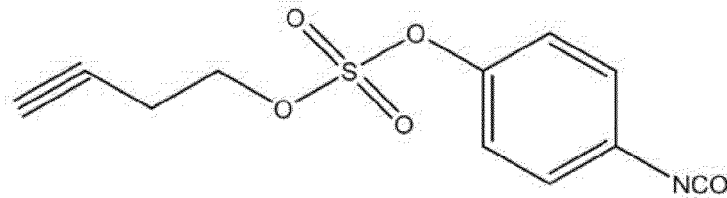
[20] <화학식 1>

[21]



[22] <화학식 2>

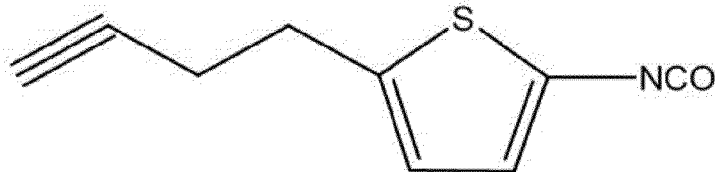
[23]



[24]

<화학식 3>

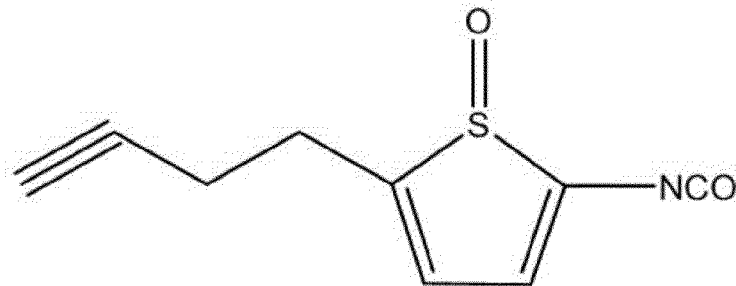
[25]



[26]

<화학식 4>

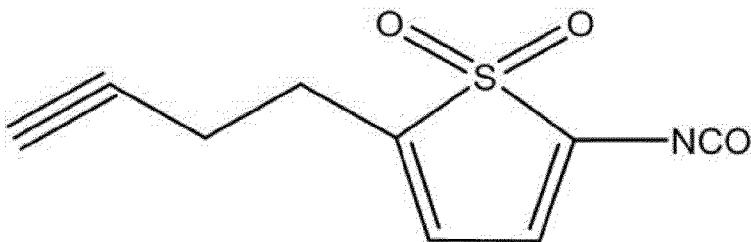
[27]



[28]

<화학식 5>

[29]



[30]

상기 전해질용 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌 카보네이트(polyethylene carbonate, PEC), 폴리프로필렌 카보네이트(polypropylene carbonate, PPC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF), 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol), PEG), 폴리페닐렌 설파이드(poly phenylene sulfide, PPS) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[31]

상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSCN, Li(FSO₂)₂N LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiTFSI, LiFSI, LiOH, LiOH·H₂O, LiBOB, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, LiOH·H₂O, LiB(C₂O₄)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [32] 상기 리튬염은 상기 고분자 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 10 내지 30 중량% 포함될 수 있다.
- [33] 상기 고분자 고체 전해질은 유기용매를 더 포함할 수 있으며,
- [34] 상기 유기용매는 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) 및 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [35] 또한, 본 발명은 상기 고분자 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [36] 본 발명에 따른 고분자 고체 전해질은 높은 이온 전도도 및 양극에서의 계면 안정성을 확보하여 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차전지를 보여주는 단면도이다.
- [38] 도 2a 내지 2c는 분자동역학에 의하여 전해질 성분들이 양극 표면에 도달되는 정도를 평가하기 위하여 제조된 셀의 모식도이다.
- [39] 도 3은 실시예 1 내지 5에서 각각 제조된 고분자 고체 전해질에 따른, 리튬 이차전지 충전 시 양극 표면에 도달되는 정도에 대하여 전극 보호용 첨가제의 양극 표면 분포도(Probi, first layer)를 나타낸 그래프이다.
- [40] 도 4는 실시예 5 내지 10에서 각각 제조된 고분자 고체 전해질에 따른, 리튬 이차전지 충전 시 양극 표면 피막에 포함된 전극 보호용 첨가제의 분포도(Probi, first layer)를 나타낸 그래프이다.
- [41] 도 5는 실시예 5 내지 10에서 각각 고분자 고체 전해질 제조에 사용된 첨가제에 대하여 HOMO 에너지 준위를 측정한 결과이다.

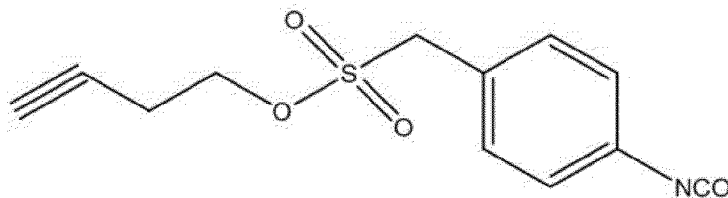
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 본 발명에서는, 리튬 이차전지의 충전 과정에서 양극에 도달하는 특성 및 양극 표면에서의 피막 형성과 흡착 특성이 우수한 첨가제를 포함하는 고분자 고체 전해질을 제조한 후, 이를 이용하여 리튬 이차전지에 적용하기 위한 기술을 제시한다.
- [43]
- [44] **고분자 고체 전해질**
- [45] 본 발명에 따른 고분자 고체 전해질은 전해질용 고분자, 리튬염, 및 첨가제를 포함하되, 상기 첨가제로서 양극에 도달하는 특성이 우수하고, 또한, 산화전위가 낮아 양극 표면에서의 피막 형성과 흡착 특성이 우수한 저 산화전위를 갖는 유기 화합물일 수 있다.

- [46] 상기 첨가제는 전극 보호용 첨가제일 수 있으며, 상기 유기 화합물의 산화전위는 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 준위에 의해 규정될 수 있다. 즉, HOMO 에너지 준위와 산화전위는 반비례 할 수 있다.
- [47] 상기 유기 화합물의 산화전위를 규정할 수 있는 HOMO 에너지 준위는 Gaussian 09 프로그램에서 B3PW91/6-31+G* level로 분석될 수 있다.
- [48] 본 발명의 고분자 고체 전해질에 있어서, 상기 첨가제는 HOMO 에너지가 -8.5 eV 이상, 바람직하게는 -7.6 eV 이상, 보다 바람직하게는 -7.6 eV 내지 -6.3 eV 인 유기 화합물일 수 있다. 상기 첨가제의 HOMO 에너지가 상기 범위 미만이면 양극 표면에서의 피막 형성이 쉽지 않아 계면 안정성 향상 효과가 미미할 수 있다. 또한, 상기 HOMO 에너지가 높을수록 계면 안정성 향상 효과가 우수할 수 있으나, -6.3 eV 초과와 같이 과도하게 높다면 형성되는 피막의 두께가 두꺼워져 오히려 전지의 성능이 저하될 수 있다.
- [49] 또한, 양극에 도달하는 특성에 대하여 분자동역학에 의해 평가한 결과 리튬 이차전지의 충전 시 전해질에 포함된 리튬염의 음이온, 전해 용액, 첨가제와 같은 전해질 성분이 양극 표면 상에 분포하는 현상을 바탕으로, 충전 시 양극 표면 상에서 리튬염의 음이온, 전해 용액, 첨가제와 같은 전해질 성분의 분포도를 계산하여 이들 물질이 양극 표면에 잘 도달되는 정도를 분석할 수 있다.
- [50] 상기 유기 화합물은 비닐렌 카보네이트(VC: vinylene carbonate); 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate); 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC: vinyl ethylene carbonate); 피리딘-보론 트리플루오라이드(PBT: pyridine-boron trifluoride); 숙시노니트릴(SN: succinonitrile); 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물; 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 4로 표시되는 화합물; 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물;로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

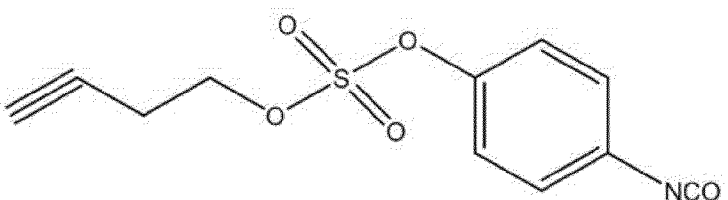
[51] <화학식 1>

[52]



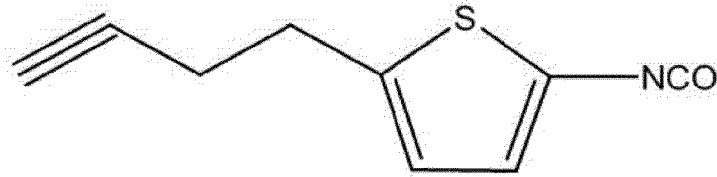
[53] <화학식 2>

[54]



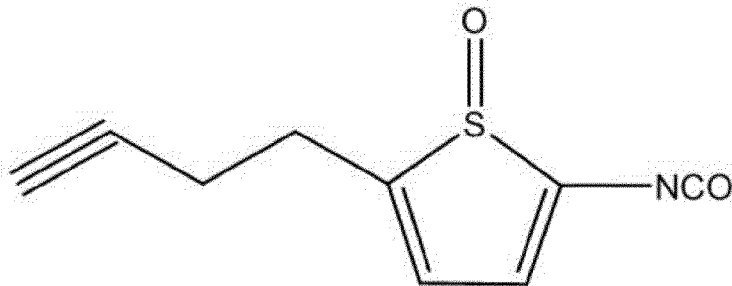
[55] <화학식 3>

[56]



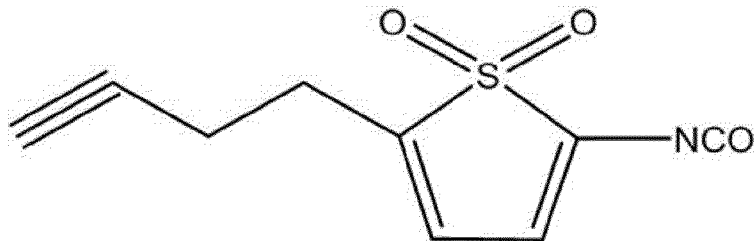
[57] <화학식 4>

[58]



[59] <화학식 5>

[60]

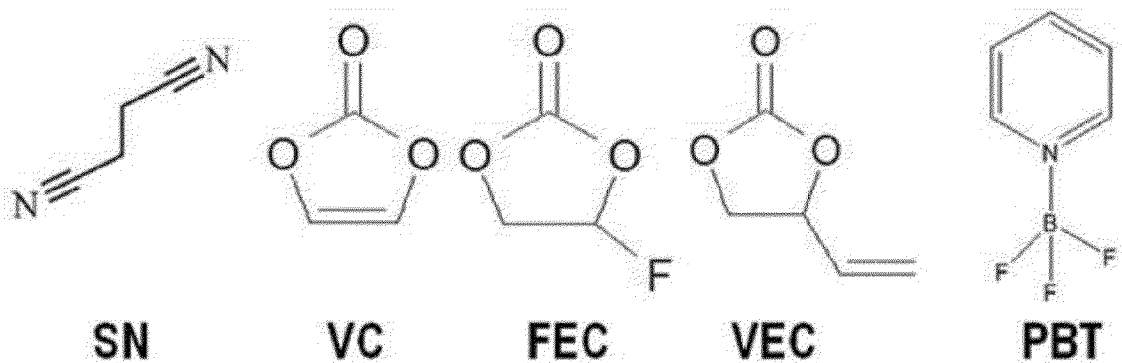


[61]

[62] 상기 유기 화합물 중 비닐렌 카보네이트(VC: vinylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC: vinyl ethylene carbonate), 피리딘-보론 트리플루오라이드(PBT: pyridine-boron trifluoride) 및 숙시노니트릴(SN: succinonitrile)은 종래 비수계 액체 전해질에도 사용되었으며, 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[63] <화학식 6>

[64]



[65]

[66] 상기 유기 화합물 중 상기 화학식 6으로 표시된 SN, VC, FEC, VEC 및 PBT는

HOMO 에너지가 -8.5 eV 이상, 바람직하게는 -8.5 eV 내지 -7.3 eV 일 수 있고, 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 유기 화합물의 HOMO 에너지는 -7.6 eV 이상, 바람직하게는 -7.6 eV 내지 -6.3 eV 일 수 있다.

[67] 상기 유기 화합물의 함량은 상기 고분자 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 8 내지 13 중량%일 수 있다. 상기 범위 미만이면, 양극에서의 피막이 형성되기 어려워 양극 계면에서의 안정성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 오히려 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[68] 본 발명의 고분자 고체 전해질에서 상기 전해질용 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌 카보네이트(polyethylene carbonate, PEC), 폴리프로필렌 카보네이트(polypropylene carbonate, PPC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF), 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol), PEG), 폴리페닐렌 설파이드(poly phenylene sulfide, PPS) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 전해질용 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(poly(ethylene oxide), PEO)일 수 있다.

[69] 상기 전해질용 고분자의 함량은 상기 고분자 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 18 내지 23 중량%일 수 있다. 상기 범위 미만이면, 전지의 수명이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[70]

[71] 본 발명의 고분자 고체 전해질에서 이온 공급 화합물로 사용되는 리튬염은 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있으며, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 이온 공급 화합물은 리튬염일 수 있다.

[72] 상기 리튬염으로는 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSCN, Li(FSO₂)₂N LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiTFSI, LiFSI, LiOH, LiOH·H₂O, LiBOB, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, LiOH·H₂O, LiB(C₂O₄)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 리튬염 등이 사용될 수 있다.

[73] 바람직하기로, 상기 리튬염은 전체 고분자 고체 전해질 내 10 내지 30 중량%, 바람직하기로 15 내지 25 중량%, 보다 바람직하기로는 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 효과상의 큰 증가가 없어 비경제적이므로, 상기 범위 내에서 적절히 선택한다.

[74]

[75] 본 발명의 고분자 고체 전해질의 제조에 사용되는 유기 용매는 이온 전도성 화합물을 용해시킬 수 있는 용매가 사용될 수 있으며, 일례로 상기 유기

용매로는 극성 양성자 용매(Polar aprotic solvent) 및 수소결합 수용체(H-bond acceptor) 용매 중 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 극성 양성자 용매는 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)로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 수소결합 수용체(H-bond acceptor) 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 2-옥세판논(2-oxepanone), 부타논(butanone), 2-펜타논(2-pentanone) 및 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

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

[77] 또, 본 발명의 고분자 고체 전해질의 30 °C 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 고분자 고체 전해질을 막으로 제작함에 있어 필름 공정성을 높이는 점도를 확보할 수 있게 해준다.

[78] 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.

[79]

[80] 고분자 고체 전해질 막

[81] 상기 고분자 고체 전해질은 공지된 바의 필름 제조 공정을 수행하여 고분자 고체 전해질 막을 형성한다.

[82] 상기 필름 성형의 방법으로서, 예를 들어 용액 캐스트법(용액 유연법), 용융 압출법, 캘린더법 또는 압축 성형법 등 임의의 적절한 필름 성형법을 들 수 있다. 이들 필름 성형법 중 용액 캐스트법(용액 유연법) 또는 용융 압출법이 바람직하다.

[83] 일례로, 필름 제조를 위해선 용액 캐스트법(용액 유연법)이 사용될 수 있다.

[84] 용액 캐스트법은 고분자 고체 전해질을 코팅하여 수행한다. 이때 고분자 고체 전해질을 양극 또는 음극 중 어느 하나에 직접 코팅하거나, 별도의 기판 상에 코팅 후 이를 분리하여 양극 및 음극과 합지하는 공정을 수행할 수 있다.

[85] 이때 기판은 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다. 상기 플라스틱 기판으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 3초산 셀룰로오스, 2초산 셀룰로오스,

폴리(메타)아크릴산 알킬에스테르, 폴리(메타)아크릴산 에스테르공중합체, 폴리염화비닐, 폴리비닐알콜, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 공중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 염화비닐/초산비닐 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 폴리트리플루오로에틸렌 등의 각종의 플라스틱 필름을 들 수 있다. 또한 이들의 2종 이상으로 이루어지는 복합재료도 사용할 수 있으며, 광투과성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 특히 바람직하다. 상기 지지체의 두께는 5 내지 150 μm 가 바람직하며, 10 내지 50 μm 이 더욱 바람직하다.

- [86] 상기 코팅은 예를 들어 스핀 코팅(Spin coating), 딥 코팅(Dip coating), 용매 캐스팅(Solvent casting), 슬롯다이 코팅(Slot die coating), 스프레이 코팅, 롤코팅, 압출코팅, 커튼코팅, 다이코팅, 와이어바코팅 또는 나이프코팅 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [87] 이때 균일한 필름의 제조를 위해 각 공정에서의 파라미터 조절이 필요하다.
- [88] 일례로, 스핀 코팅의 경우 500 내지 4000 rpm에서 수행하거나, 두 단계로 나누어 코팅공정을 수행할 수 있고, 닥터 블레이드 코팅의 경우 10 내지 200 μm 의 두께 갭을 갖는 장치를 사용할 수 있다. 또한, 스프레이 코팅을 수행할 경우 0.5 내지 20 MPa의 분사압을 통해 5 내지 100회 사이의 분사 횟수로 분무하여 수행할 수 있다. 이러한 공정의 설계 및 파라미터의 선정은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 제어될 수 있다.
- [89] 상기 코팅 이후 부가적으로 필름 건조 단계를 수행할 수 있다.
- [90] 이때 건조는 각 구성 성분이나 유기 용매의 종류, 및 함량비에 따라 다르지만 60 내지 100°C에서 30초 내지 15분간 수행하는 것이 바람직하다.
- [91] 상기 건조는 열풍 건조, 전자파 건조, 진공건조, 분무건조, 드럼건조, 동결건조 중의 한 방법으로 수행할 수 있으며, 바람직하기로 열풍 건조를 수행한다.
- [92] 상기 코팅 및 건조를 수행한 후 고분자 고체 전해질 막의 두께는 최종적으로 제조하고자 하는 막의 두께로 형성하며, 필요한 경우 상기 코팅-건조 또는 코팅 단계를 1회 이상 수행한다.
- [93] 또 다른 예로, 필름 제조를 위해서 용융 압출법이 사용될 수 있다.
- [94] 용융 압출법으로는 예를 들어 T 다이법, 인플레이션법 등을 들 수 있다. 성형 온도는 바람직하게는 150~350 °C, 보다 바람직하게는 200~300 °C이다.
- [95] 상기 T 다이법으로 필름을 성형하는 경우에는, 공지된 단축 압출기나 2축 압출기의 선단부에 T 다이를 장착하고, 필름 형상으로 압출된 필름을 권취하여 롤 형상의 필름을 얻을 수 있다.
- [96] 필요에 따라, 상기 가열 용융은 1차 가열 용융, 여과 필터 통과 및 2차 가열 용융 과정을 순차적으로 거칠 수 있다. 상기 용융 압출 시 가열 용융된 온도는 170°C 내지 320°C, 바람직하게는 200°C 내지 300°C일 수 있다. T 다이로부터 용융 압출된 후에는 70°C 내지 140°C에서 유지한 적어도 1개 이상의 금속 드럼을 이용하여 냉각 및 고화시킬 수 있다. 이와 같이 드럼(캐스팅 롤)을 이용하는

경우에는 전술한 온도 조건 또는 그 이하의 온도에서 압출하여도 된다.

- [97] 상기 고분자 고체 전해질 막의 제조를 위한 구체적인 제조방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 적절히 선택될 수 있다.

[98]

[99] 리튬 이차전지

- [100] 상기 제시하는 고분자 고체 전해질은 높은 리튬 이온 전도도를 비롯, 양극 표면에서의 계면 안정성과 같은 물성으로 인해 리튬 이차전지에 적용이 가능하다.

- [101] 특히, 본 발명의 고분자 고체 전해질은 경화된 이온 전도성 화합물 내에 저 산화전위를 가지며 양극에 도달이 용이한 유기 화합물이 분산된 형태를 가지며, 상기 저 산화전위, 양극 도달이 용이한 유기 화합물에 의해 전극, 특히 충전시 양극 표면에서의 피막 형성 및 흡착이 용이하여 종래 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드와 같은 고분자 대비 우수한 물성과 함께 향상된 계면 안정성을 갖는다.

- [102] 또한, 내열성, 내구성, 내화학적 및 난연성 등으로 인해 리튬 이차전지의 구동시 발생하는 문제점(발열, 폭발, 필름 열화 등)을 해소하여 리튬 이차전지의 전압 안정성을 더욱 높일 수 있다.

- [103] 본 발명에서 제시하는 고분자 고체 전해질은 리튬 이차전지에 적용하되, 고분자 고체 전해질로서 바람직하게 사용 가능하다.

- [104] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차전지(10)를 보여주는 단면도이다. 도 1을 참조하면, 리튬 이차전지(10)는 양극(11), 음극(15) 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하며, 이때 상기 전해질로서 고분자 고체 전해질(13)을 사용하되, 이로서 상기 제시한 고분자 고체 전해질을 사용한다.

- [105] 상기 제시한 고분자 고체 전해질(13)은 전기화학적으로 안정한 전위차, 낮은 전기 전도도, 고온 안정성 등의 특성을 모두 만족시키면서도 높은 리튬 이온 전도도를 나타내어, 전지의 전해질로서 바람직하게 사용하여 전지의 성능 및 열적 안정성을 개선한다

- [106] 더불어, 상기 전해질(13)은 리튬 이온 전도도를 더욱 높이기 위해, 이러한 목적으로 사용되는 물질을 더욱 포함할 수 있다.

- [107] 필요한 경우, 상기 고분자 고체 전해질(13)은 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.

- [108] 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.

[109]

[110] 고분자 고체 전해질(13)로의 구체적인 적용 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 공지된 방법을 선정 또는 선택하여 적용할 수 있다.

[111] 고분자 고체 전해질(13)이 전해질로서 적용 가능한 리튬 이차전지(10)는 양극(11) 또는 음극(15)의 제한이 없으며, 특히 고온에서 작동하는 리튬-공기 전지, 리튬 산화물 전지, 리튬-황 전지, 리튬 금속 전지, 및 전고체 전지 등에 적용이 가능하다.

[112] 리튬 이차전지(10)의 양극(11)은 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 할로젠화물이 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.

[113] 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.

[114] 또한, 음극(15)은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 갖는 음극 합제층이 형성되거나, 음극 합제층(일례로, 리튬 호일)을 단독으로 사용한다.

[115] 이때 음극 집전체나 음극 합제층의 종류는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지된 재질이 사용 가능하다.

[116] 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.

[117] 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 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, 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.

[118] 여기에 더하여, 음극 활물질은 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, 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; 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.

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

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

[121] 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.

- [122] 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.
- [123]
- [124] 전술한 바의 리튬 이차전지(10)의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-롤형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.
- [125] 이러한 상기 음극(15), 고분자 고체 전해질(13), 및 양극(11)이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 캡 플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬 이차전지를 제조한다.
- [126] 이때 리튬 이차전지(10)는 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.
- [127] 본 발명에 따른 리튬 이차전지(10)는 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 전기 자동차(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.

발명의 실시를 위한 형태

- [128] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [129]
- [130] 실시예 1 내지 실시예 10: 전극 보호용 첨가제를 이용한 고분자 고체 전해질 제조
- [131] 고분자 고체 전해질에는 PEO 고분자를 포함하며 하기 표 1에 기재된 바와 같은 전극 보호용 첨가제를 첨가하여 고분자 고체 전해질 조성물을 제조하였다. 이때, 상기 전극 보호용 첨가제의 함량은 고분자 고체 전해질 조성물 전체 중량에 대하여 10 중량%가 되도록 하여, 고분자 고체 전해질 조성물을 제조하였다.

[132] 실시예 1에서 10까지 제조방법은 고분자 고체 전해질인 PEO에 모노머인 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 당 리튬염인 LiTFSI 1개를 고려하여 제조하였다. 전해액에서 온도는 상온 25 °C를 기준으로 하였다.

[133]

[134] [표1]

	전극 보호용 첨가제
실시예1	VC
실시예2	SN
실시예3	VEC
실시예4	FEC
실시예5	PBT
실시예6	화학식 1 화합물 (NSC-1)
실시예7	화학식 2 화합물 (NSC-2)
실시예8	화학식 3 화합물 (NSC-3)
실시예9	화학식 4 화합물 (NSC-4)
실시예10	화학식 5 화합물 (NSC-5)
비교예1	-

[135]

[136] 비교예 1: 고분자 고체 전해질 제조

[137] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전극 보호용 첨가제를 사용하지 않고 고분자 고체 전해질을 제조하였다.

[138]

[139] 실험예 1: 전극 보호용 첨가제의 양극 분포도 평가

[140] 실시예 1 내지 10에서 제조된 고분자 고체 전해질에 대해서 전극 보호용 첨가제의 종류별 양극 분포도를 분자동역학에 의하여 평가하였다.

[141]

[142] 분자동역학에 의하면, 리튬 이차전지의 충전 시 전해질에 포함된 리튬염의 음이온, 전해 용액, 첨가제와 같은 전해질 성분이 양극 표면 상에 분포하는 현상을 바탕으로, 충전 시 양극 표면 상에서 리튬염의 음이온, 전해 용액, 첨가제와 같은 전해질 성분의 분포도를 계산하여 이들 물질이 양극 표면에 잘 도달되는 정도를 상대적으로 비교하여 평가할 수 있다.

[143] 도 2a 내지 2c는 분자동역학에 의하여 전해질 성분들이 양극 표면에 도달되는 정도를 평가하기 위하여 제조된 셀의 모식도이다.

[144] 도 2a에 도시된 바와 같이, 전극을 모사하기 위하여 양 끝에 전극으로서 2층의

그라파이트(G+, G-)를 배치하여, 리튬염의 음이온(PF₆⁻), 전해 용액(EC & EMC), 첨가제가 빠져 나가지 못하도록 고정시켜 셀(100)을 구성한다 (Vatamanu *et al*, JPCC, 2012, 1114).

- [145] 그 후, 도 2b에 도시한 바와 같이, 상기 전해질을 셀(100) 안에 포함되도록 한 후, 상온(25 °C) 및 고온(60 °C) 하에서, 전극(G1, G2)의 전압차인 전위(E_{field})를 0.6 V/nm로 설정하여 분자동역학 분석을 실시한다.
- [146] 분자동역학을 위한 force field는 GAFF(general AMBER force field)[4]를 적용했으며(Wang *et al.*, *J. Comp. Chem.*, 2004, 1157)), 리튬 이온에 대해서는 OPLS(Optimized Potentials for Liquid Simulations)(Jorgensen *et al.*, JACS, 1996, 11225)를 적용한다.
- [147] 또한, 도 2c에 도시된 바와 같이 양극(G+) 표면을 기준으로 구성 요소의 개수 밀도(number density)를 계산하며, 극 표면과 가장 가까운 피크(peak)의 면적과 밀도(density)를 이용하여 실제 양극 표면에 도달한 개체의 개수를 측정하고 전체에서 차지하는 비율을 분석한다.
- [148] 실시예 1 내지 5에서 제조된 고분자 고체 전해질에 대하여 도 2a와 같이 제조된 셀(100)에서 상온(25 °C) 및 고온(60 °C) 하에서, 전극(G+, G-)의 전압차인 전위(E_{field})를 0.6 V/nm로 설정하여 분자동역학 분석을 실시한 후, 각 전극 보호용 첨가제의 양극 표면에서의 분포도(Pi, first layer)를 측정하였다.
- [149]
- [150] 도 3은 실시예 1 내지 5에서 각각 제조된 고분자 고체 전해질에 따른, 리튬 이차전지 충전 시 양극 표면 피막에 포함된 전극 보호용 첨가제의 분포도(Prob_{i, first layer})를 백분율(%)로 나타낸 그래프이다.
- [151] 도 3을 참조하면, 실시예 1 내지 5에서 사용된 전극 보호용 첨가제 중에서 PBT < FEC < VEC < SN < VC 순으로 양극 표면에 분포할 확률이 높은 것으로 나타났으며, 이로부터, 위와 같은 순서로 전극 보호용 첨가제가 양극 표면에 도달하는 경향성을 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 이와 같은 전극 보호용 첨가제의 양극 표면 상의 분포도는 상온(25 °C) 및 고온(60 °C)에서 유사한 경향으로 나타났다. EC(ethylene carbonate), GBL(gamma-butyrolactone) 및 CHB(cyclohexylbenzene)는 reference로 측정한 것이다.
- [152]
- [153] 도 4는 실시예 5 내지 10에서 각각 제조된 고분자 고체 전해질에 따른, 리튬 이차전지 충전 시 양극 표면 피막에 포함된 전극 보호용 첨가제의 분포도(Prob_{i, first layer})를 나타낸 그래프이다.
- [154] 도 4를 참조하면, 실시예 6 내지 10에서 사용된 전극 보호용 첨가제 중에서 화학식 2 화합물(NSC-2) < 화학식 3 화합물(NSC-3) < 화학식 1 화합물(NSC-1) < 화학식 4 화합물(NSC-4) < (CHB) < 화학식 5 화합물(NSC-5) < (GBL) < (EC)의 순으로 양극 표면에 분포할 확률이 높은 것으로 나타났으며, 이로부터, 위와 같은 순서로 전극 보호용 첨가제가 양극 표면에 도달하는 경향성을 높은 것을

확인할 수 있다. 또한, 이와 같은 전극 보호용 첨가제의 양극 표면 상의 분포도는 상온(25 °C) 및 고온(60 °C)에서 유사한 경향으로 나타났다. EC(ethylene carbonate), GBL(gamma-butyrolactone) 및 CHB(cyclohexylbenzene)는 reference로 측정한 것이다.

[155]

[156] 실험예 2: 전극 보호용 첨가제의 HOMO 에너지 측정

[157] 실험시 5 내지 10에서 사용된 첨가제인 화학식 1 화합물 내지 화학식 5 화합물에 대해서 각각 HOMO 에너지 준위를 측정하였다. HOMO 에너지 준위는 Gaussian 09 프로그램에서 B3PW91/6-31+G* level 로 측정하였다. EC(ethylene carbonate), GBL(gamma-butyrolactone) 및 CHB(cyclohexylbenzene)는 reference로 측정한 것이다. EC, GBL, CHB는 종래 비수계 액체 전해액에서 사용되는 첨가제이다.

[158] 도 5는 실시예 5 내지 10에서 각각 고분자 고체 전해질 제조에 사용된 첨가제에 대하여 HOMO 에너지 준위를 측정한 결과이다.

[159] 도 5를 참조하면, 실시예 5 내지 10에서 각각 사용된 첨가제인 화학식 1 화합물 내지 화학식 5 화합물 (NSC-1 내지 NSC-5)이 종래 비수계 액체 전해액에 사용된 첨가액인 EC와 CHB에 비해 높게 나타난 것을 알 수 있다.

[160]

[161] 이상에서는 본 명세서의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 명세서는 상술한 특성의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해해서는 안 될 것이다.

[162]

[163] [부호의 설명]

[164] 10: 리튬 이차전지

[165] 11: 양극

[166] 13: 고분자 고체 전해질

[167] 15: 음극

[168] 100: 셀

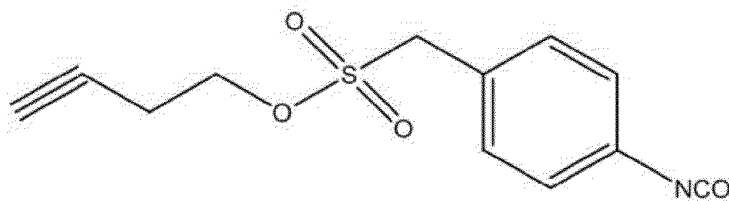
[169] G+: 그래파이트 양극

[170] G-: 그래파이트 음극

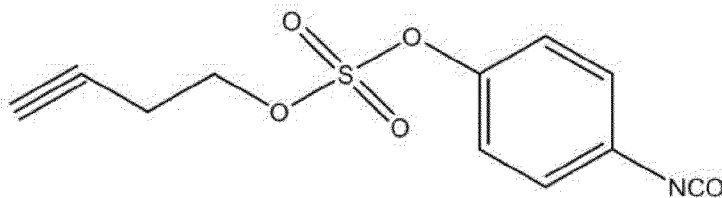
청구범위

- [청구항 1] 전해질용 고분자, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 고분자 고체 전해질에 있어서,
상기 첨가제는 -8.5 eV 이상의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지를 가지는 유기 화합물인 고분자 고체 전해질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 HOMO 에너지는 -7.6 eV 이상인 고분자 고체 전해질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 유기 화합물은 비닐렌 카보네이트(VC: vinylene carbonate); 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate); 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC: vinyl ethylene carbonate); 피리딘-보론 트리플루오라이드(PBT: pyridine-boron trifluoride); 숙시노니트릴(SN: succinonitrile); 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 하기 화학식 2로 표시되는 화합물; 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 4로 표시되는 화합물; 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물;로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인, 고분자 고체 전해질:

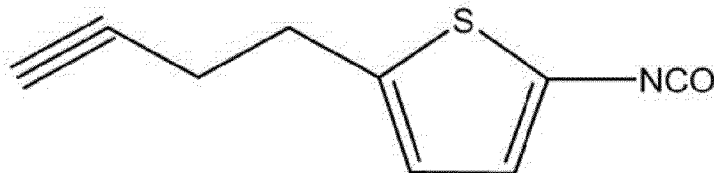
<화학식 1>



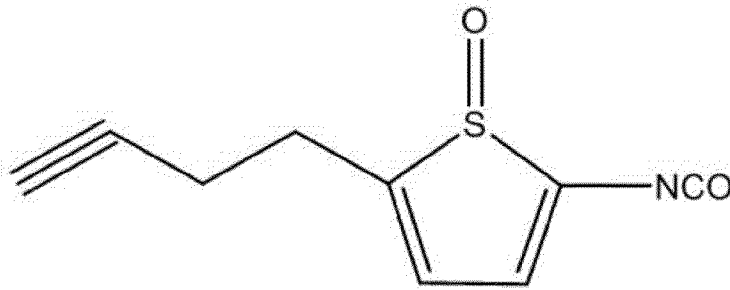
<화학식 2>



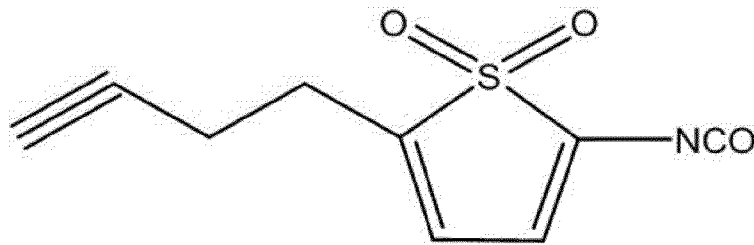
<화학식 3>



<화학식 4>



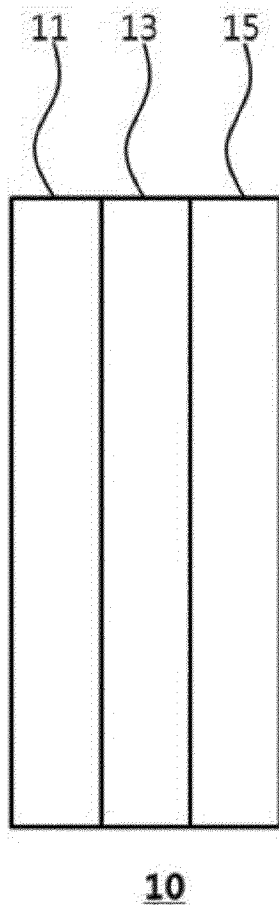
<화학식 5>



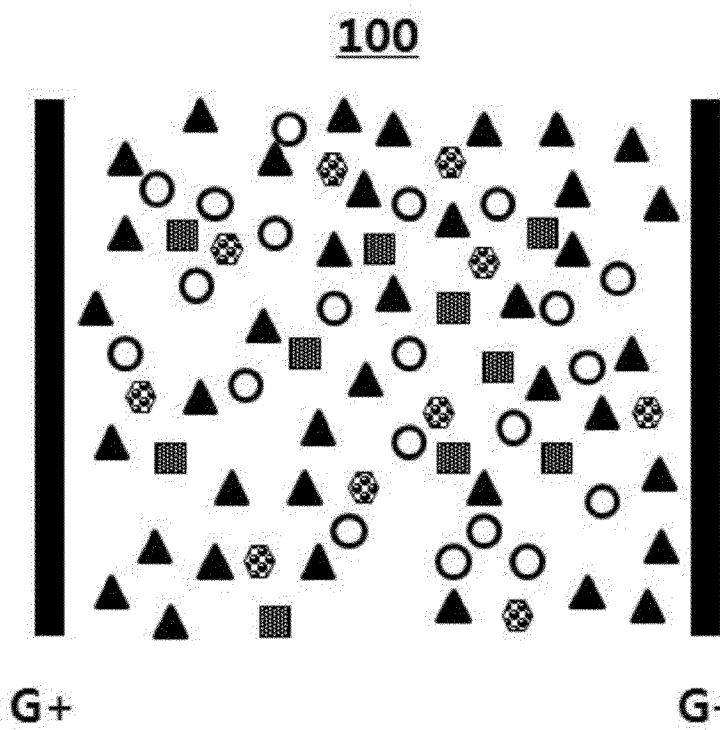
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 첨가제는 상기 고분자 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량% 포함되는 고분자 고체 전해질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전해질용 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌 카보네이트(polyethylene carbonate, PEC), 폴리프로필렌 카보네이트(polypropylene carbonate, PPC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF), 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol), PEG), 폴리페닐렌 설파이드(poly phenylene sulfide, PPS) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 고체 고분자 전해질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전해질용 고분자는 상기 고분자 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 10 내지 30 중량% 포함되는 고분자 고체 전해질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSCN, Li(FSO₂)₂N, LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiTFSI, LiFSI, LiOH, LiOH·H₂O, LiBOB, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, LiOH·H₂O, LiB(C₂O₄)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 고분자 고체 전해질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 상기 고분자 고체 전해질 전체 중량을 기준으로 10 내지 30

- 중량% 포함되는 고분자 고체 전해질.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 고분자 고체 전해질은 유기용매를 더 포함할 수 있으며,
상기 유기용매는 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) 및 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl
ketone, MEK)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 고분자 고체 전해질.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 고분자 고체 전해질을 포함하는 리튬
이차전지.

[도1]

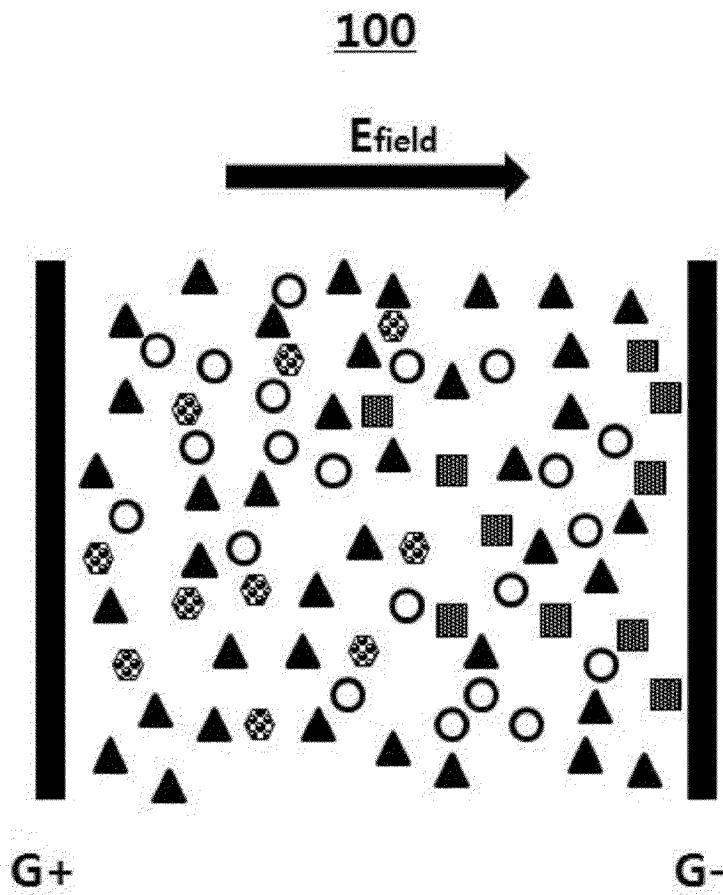


[도2a]

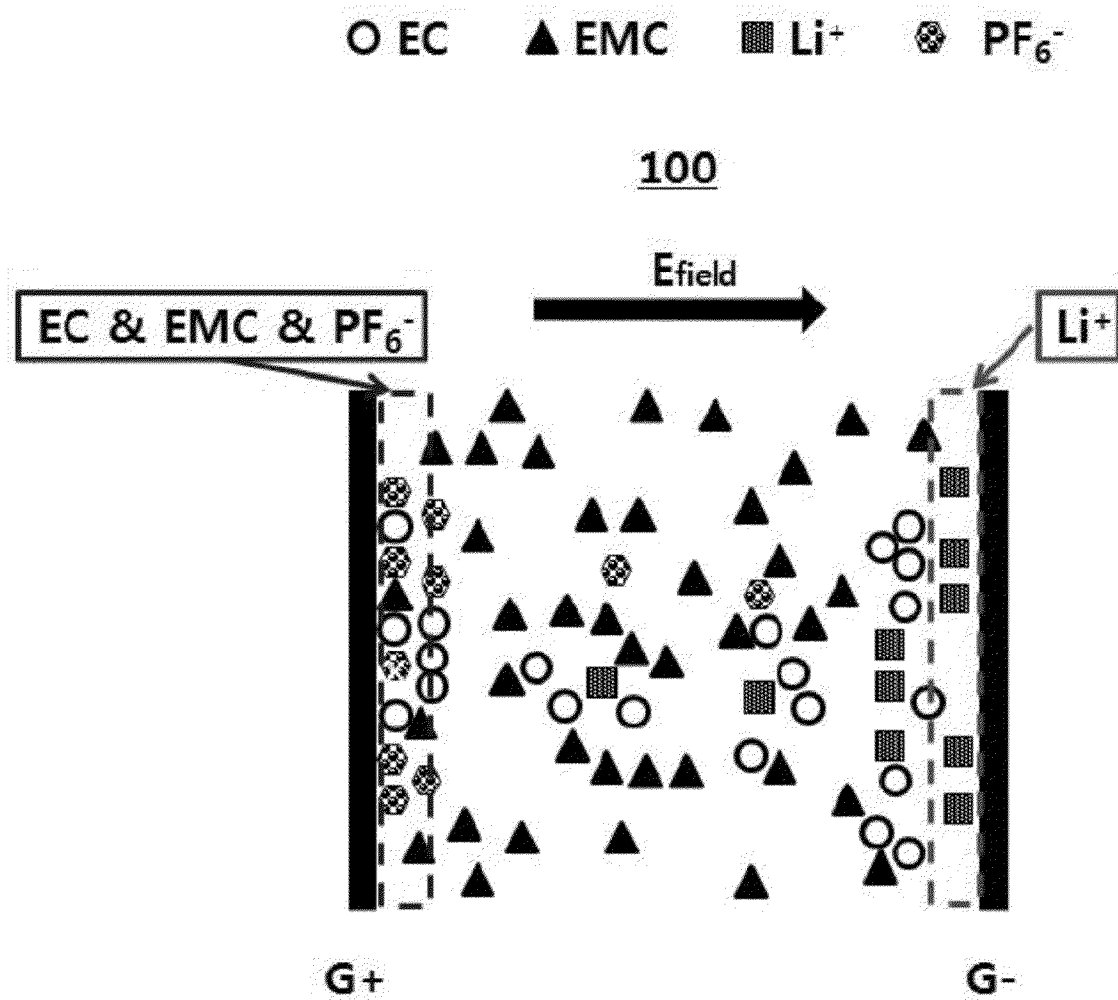


[도2b]

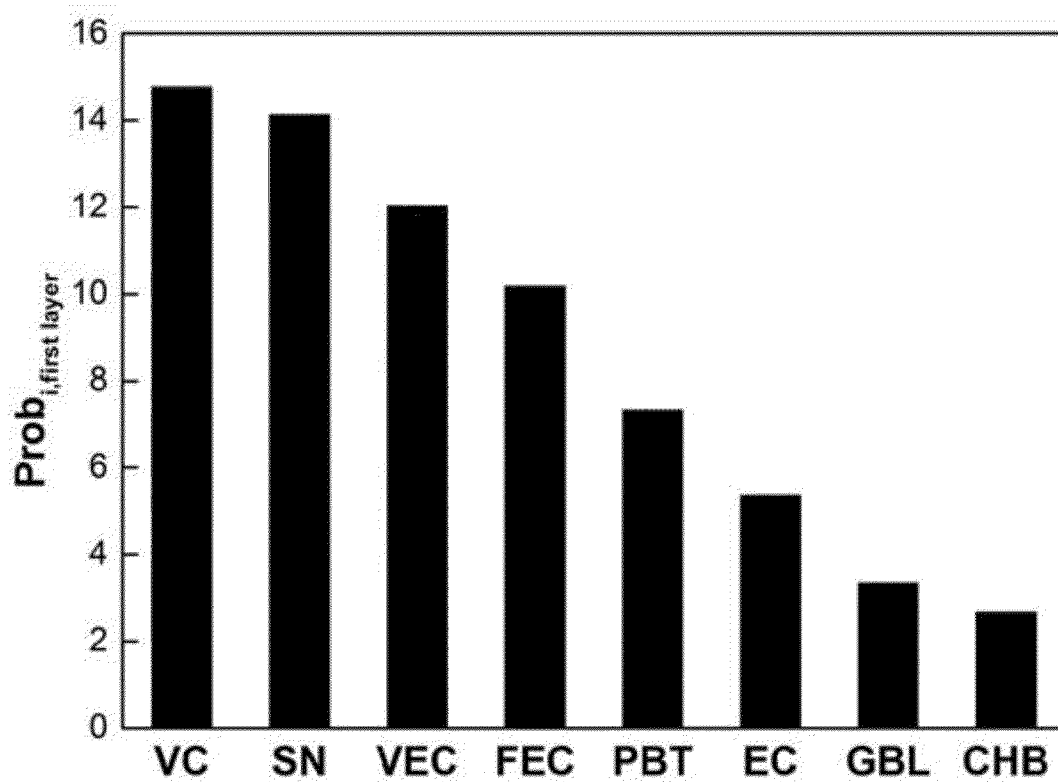
○ EC ▲ EMC ■ Li⁺ ⊗ PF₆⁻



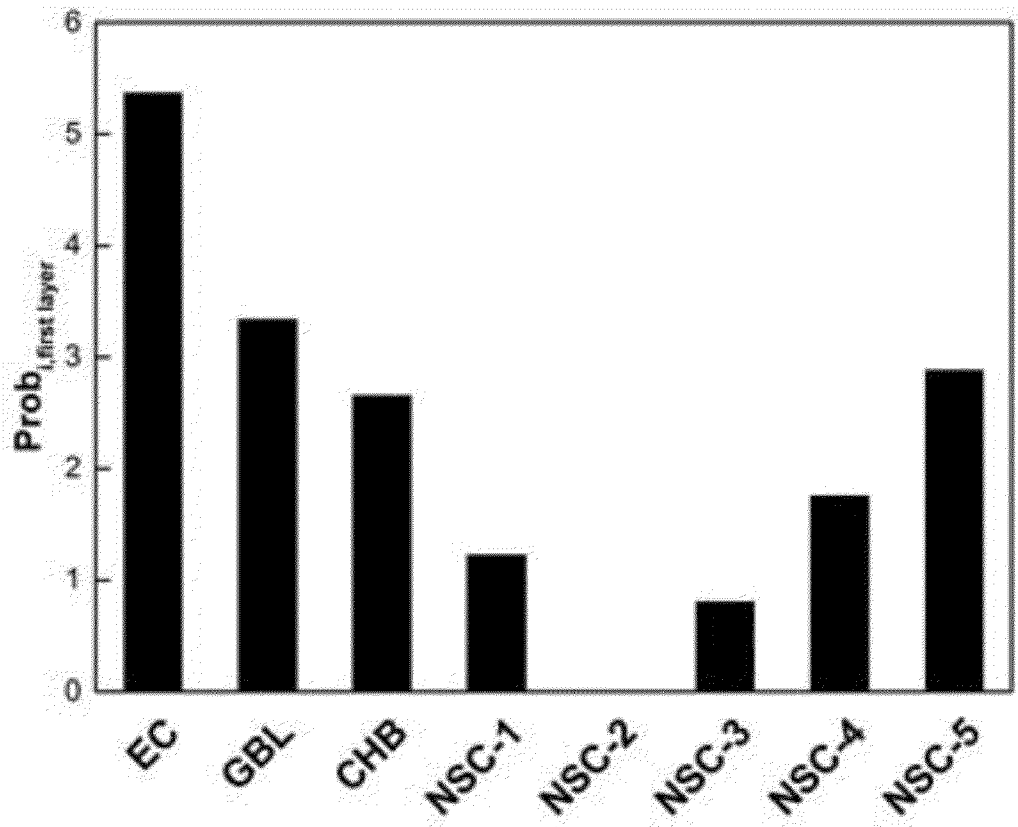
[도2c]



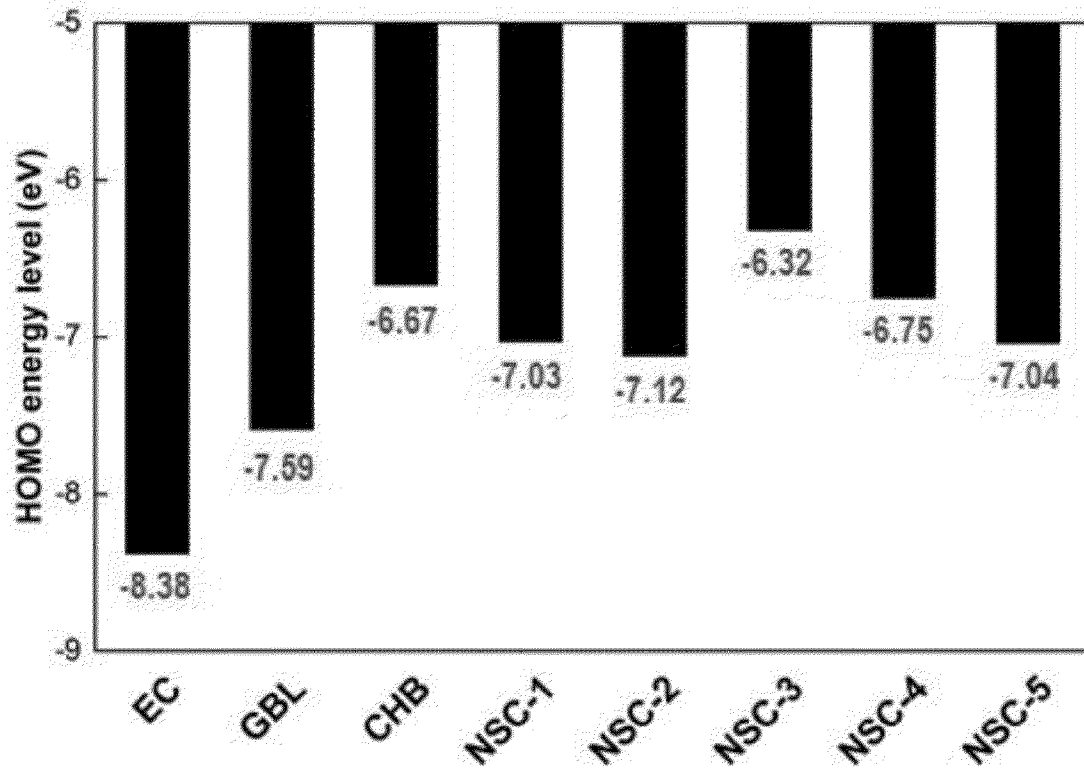
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565; H01M 10/40; H01M 10/05; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solid electrolyte, polymer, lithium salt, additive, HOMO energy, vinylene carbonate, fluoroethylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, pyridine-boron trifluoride, succinonitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0032713 A (LG CHEM, LTD.) 23 March 2017 See paragraphs [0036], [0107], [0115], [0117], [0122]-[0126]; claims 1, 7.	1-10
X	KR 10-2010-0028928 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 15 March 2010 See paragraphs [0005], [0022], [0023], [0026], [0027]; claims 1, 3, 4, 7.	1-10
X	KR 10-1462110 B1 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 17 November 2014 See paragraphs [0020], [0021]; claims 1, 3, 6, 9, 10.	1-10
X	JP 2002-319434 A (SHARP CORP.) 31 October 2002 See paragraphs [0014], [0025], [0031]; claim 1.	1-10
X	OUATANI, L. Ei et al., "The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries", Journal of The Electrochemical Society, vol. 156, no. 2, 2009, pages A103-A113 See pages A103, A109, right column.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 AUGUST 2018 (01.08.2018)

Date of mailing of the international search report

01 AUGUST 2018 (01.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004316

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0032713 A	23/03/2017	NONE	
KR 10-2010-0028928 A	15/03/2010	NONE	
KR 10-1462110 B1	17/11/2014	KR 10-2014-0127114 A	03/11/2014
JP 2002-319434 A	31/10/2002	CN 1226802 C	09/11/2005
		CN 1504000 A	09/06/2004
		JP 4027615 B2	26/12/2007
		TW 543223 A	21/07/2003
		TW 543223 B	21/07/2003
		US 2005-0074675 A1	07/04/2005
		US 7258952 B2	21/08/2007
		WO 02-087004 A1	31/10/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0565; H01M 10/40; H01M 10/05; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고체 전해질, 고분자, 리튬염, 첨가제, HOMO 에너지, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트, 피리딘-보론 트리플루오라이드, 숙시노나트릴

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0032713 A (주식회사 엘지화학) 2017.03.23 단락 [0036], [0107], [0115], [0117], [0122]-[0126]; 청구항 1, 7 참조.	1-10
X	KR 10-2010-0028928 A (한국화학연구원) 2010.03.15 단락 [0005], [0022], [0023], [0026], [0027]; 청구항 1, 3, 4, 7 참조.	1-10
X	KR 10-1462110 B1 (부산대학교 산학협력단) 2014.11.17 단락 [0020], [0021]; 청구항 1, 3, 6, 9, 10.	1-10
X	JP 2002-319434 A (SHARP CORP.) 2002.10.31 단락 [0014], [0025], [0031]; 청구항 1 참조.	1-10
X	OUATANI, L. EI 등, "The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrode in Li-Ion Batteries", Journal of The Electrochemical Society, 156권, 2호, 2009, 페이지 A103-A113 페이지 A103, A109, 오른쪽 컬럼 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 08월 01일 (01.08.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 01일 (01.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

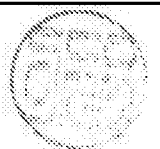
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2017-0032713 A	2017/03/23	없음	
KR 10-2010-0028928 A	2010/03/15	없음	
KR 10-1462110 B1	2014/11/17	KR 10-2014-0127114 A	2014/11/03
JP 2002-319434 A	2002/10/31	CN 1226802 C	2005/11/09
		CN 1504000 A	2004/06/09
		JP 4027615 B2	2007/12/26
		TW 543223 A	2003/07/21
		TW 543223 B	2003/07/21
		US 2005-0074675 A1	2005/04/07
		US 7258952 B2	2007/08/21
		WO 02-087004 A1	2002/10/31