



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0101235
(43) 공개일자 2015년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0022690

(22) 출원일자 2014년02월26일

심사청구일자 2014년02월26일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

이희우

서울특별시 마포구 상암산로1길 92, 710동 1101호
(상암동, 상암월드컵파크 7단지)

이정민

서울특별시 마포구 백범로 35, 서강대학교 R관
515호 (신수동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

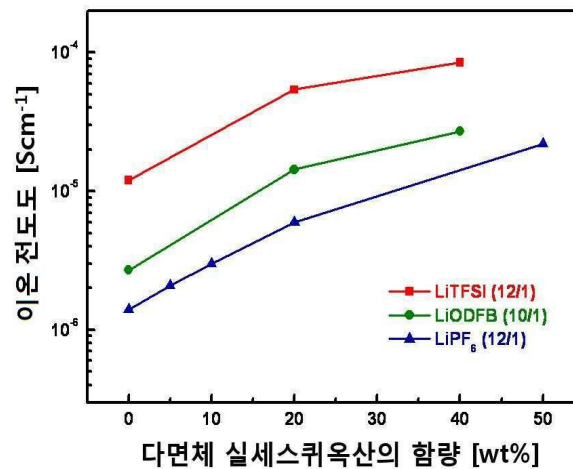
전체 청구항 수 : 총 12 항

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

(57) 요약

본원은, 고체 고분자 전해질 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김은비

전라남도 순천시 왕지3길 36, 104동 101호 (왕지동, 롯데캐슬아파트)

김광민

서울특별시 마포구 삼계로 33, 10동 503호 (도화동, 도화3지구우성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037223
부처명	산업통산자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	핵심소재원천 기술개발사업
연구과제명	전고상 고분자 전해질의 리튬이온 전도 향상 기술
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2013.06.01 ~ 2014.06.01이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0031570
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국과학기술원
연구사업명	글로벌 프론티어 연구 개발 사업
연구과제명	멀티스케일 에너지 시스템 연구
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.29 ~ 2020.08.31

특허청구의 범위

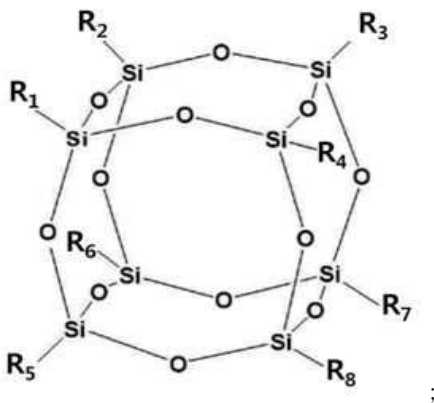
청구항 1

고분자 매트릭스;

유기 용매; 및

하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 첨가제를 포함하는, 고체 고분자 전해질 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ 이며, m 은 4 내지 44 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 에 포함된 에틸렌 옥사이드 반복단위의 평균 개수는 4 개 내지 44 개인 것인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다면체 실세스퀴옥산의 함량은, 상기 고체 고분자 전해질 조성물의 전체 중량을 기준으로 5 wt% 내지 50 wt% 인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로나이트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록세인[polysiloxane], 폴리포스파젠[polyphosphazene], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 함유하는 것인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스의 분자량은 1,000,000 이상인 것인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 유기 용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르, 케톤, 니트릴, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

리튬염을 추가 포함하는, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 클로라이드(LiCl), 리튬 트리플레이트(LiTf), 리튬 헥사플루오로알세네이트(LiAsF_6), 리튬 설파이드(Li_2S), 리튬 설페이트(Li_2SO_4), 리튬 포스페이트(Li_3PO_4), 리튬 시트레이트($\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB), 리튬 비스(노나플루오로술포닐)메탄, 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트(LiF_4OP), 리튬 디플로로(옥살레이토)보레이트(LiDFOB), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드 (LiBETI), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타이드 [$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 고체 고분자 전해질 조성물에 포함된 에틸렌 옥사이드(E0)와 상기 리튬염에 포함된 리튬(Li)의 몰비가 4:1 내지 60:1인, 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 고체 고분자 전해질 조성물, 캐소드(cathode), 및 애노드(anode)를 포함하는, 리튬 이차전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 캐소드는 LiMn_2O_4 , LiNi_2O_4 , LiTi_2O_4 , LiTiS_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , LiFePO_4 , LiFePO_4 , LiFePO_4F , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 애노드는 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene), 저온 소성 탄소, 소성된 코크스, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, 리튬 게르마늄 산화물, 리튬 타이타네이트 산화물, 실리콘, 실리카, 리튬 실리사이드, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 고체 고분자 전해질 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 급증하는 에너지 소비에 대응하고 환경친화적인 소비 형태로 변화시키기 위해 대체 에너지 및 대체 전력원, 즉 전기화학적인 에너지 생산법에 초점을 두고 많은 연구들이 진행되고 있다. 전기화학 에너지의 저장 및 변환법에는 이차전지, 연료전지, 캐패시터가 있으며, 현재 가장 우수한 방전 성능을 가지는 것으로 알려져 있는 리튬 이차전지에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이차전지는 반도체, 디스플레이와 더불어 국내 전자정보기기산업을 이끌어 나갈 3대 핵심 전략제품으로 휴대폰, 노트북, 컴퓨터, 캠코더, MP3, PDA 등 21세기 인류의 생활과 밀접한 미래형 모바일 IT 제품들의 성능을 좌우하는 물론 전기자동차의 동력원으로 그 중요성을 더하고 있다.

[0004] 그 중에서 특히 리튬 고분자 전지는 높은 에너지 밀도와 방전 전압으로 인해 가장 많이 연구되고 있으며, 현재 핸드폰 및 캠코더 등에 상용화되고 있다.

[0005] 현재에는 리튬 고분자 전지에 사용되는 전해질로서 폴리에틸렌 옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO]계 고분자 전해질이 상용화 가능성이 가장 높은 고분자 전해질 중의 하나로 알려져 있다. 그러나 PEO를 사용하는 고분자 전해질의 경우, 60℃ 이상의 고온에서는 10^{-4} S/cm의 비교적 높은 이온 전도도를 나타내지만 상온에서는 이온 전도도가 10^{-8} S/cm까지 낮아지는 문제점이 있다. 이러한 문제점은 PEO가 가지는 상온에서의 높은 결정성($\chi = \sim 80\%$)에 기인한다. 전해질 내에서의 이온의 이동은 고분자의 분절운동에 의해서 일어나며, 결정 영역에서는 그러한 움직임이 제한되게 된다. 따라서 고분자 전해질의 결정성을 억제시켜 비교적 낮은 온도와 상온에서도 높은 이온 전도도와 기계적 강도를 가지는 고분자 전해질을 개발하고자 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 기존 리튬 이차전지용 고체 고분자 전해질은 상온에서의 이온 전도도 확보를 위해 고분자 매트릭스인 PEO의 결정성 제어를 목적으로 여러 첨가제를 도입하였다. 예를 들어, 대한민국등록특허 제10-0722834호는 "고분자 전해질 복합재료의 제조방법 및 그로 제조된 고체 고분자 전해질 복합재료를 구비한 리튬 고분자 전지"에 대하여 개시하고 있다. 그러나 대부분의 경우, 첨가제의 도입 시 결정성은 제어되나 동시에 기계적 물성이 약화되는 문제가 발생한다. 뿐만 아니라, 첨가제들 자체의 크기가 PEO 사슬의 이동성(chain mobility)에 영향을 미치므로 상온 및 저온에서의 이온 전도에 있어 매우 중요한 요소인 유리전이온도(T_g)의 증가를 야기하는 단점을 안고 있다. 또한, 고체 고분자 전해질의 강도를 향상시키기 위해 첨가제를 도입할 경우, 고체 고분자 전해질의 강도는 향상되나 동시에 신율이 저하되는 단점이 있었다. 따라서, 고체 고분자 전해질의 강도 및 신율을 동시에 향상시킬 수 있는 첨가제의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

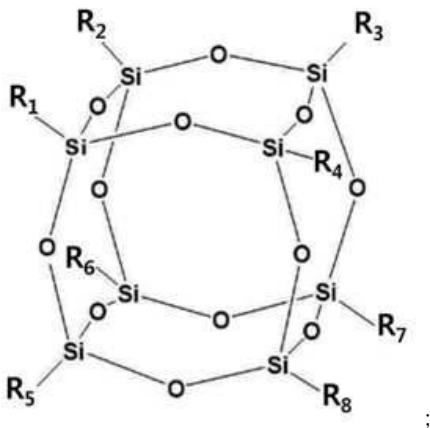
[0007] 본원은, 고분자 매트릭스, 유기 용매, 및 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 첨가제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 고분자 매트릭스; 유기 용매; 및 하기 화학식 1로서 표시되는 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 첨가제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공할 수 있다:

[0010] [화학식 1]



[0011] ;

[0012] 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ 이며, m 은 4 내지 44 임.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 고체 고분자 전해질 조성물, 캐소드(cathode), 및 애노드(anode)를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본원에 따르면, 고체 고분자 전해질 조성물에 케이지 구조를 가지는 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 나노복합 첨가제를 도입함으로써 결정성 제어를 통하여 향상된 이온 전도도를 가짐과 동시에 전해질의 물성 보완을 통하여 강도 및 신율이 동시에 증가된 고체 고분자 전해질을 수득할 수 있다. 또한, 기존의 리튬 이온 전지에 사용되어온 액체 전해질 및 겔형 고분자 전해질의 안정성 문제를 해결할 수 있는, 성능이 향상된 고체 고분자 전해질을 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 본원의 고분자 전해질은 강한 기계적 강도를 가지므로, 두께를 줄여도 그 성능을 유지할 수 있어 결과적으로 리튬 이차전지의 박막화 및 저가화를 실현할 수 있다.

[0016] 아울러, 본원의 고분자 전해질은 상온에서 높은 이온 전도도와 강도 및 신율을 동시에 가지므로, 향후 안정성이 보장된 고용량의 리튬 고분자 이차전지의 상용화에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 고분자 전해질의 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 따른 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서

설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

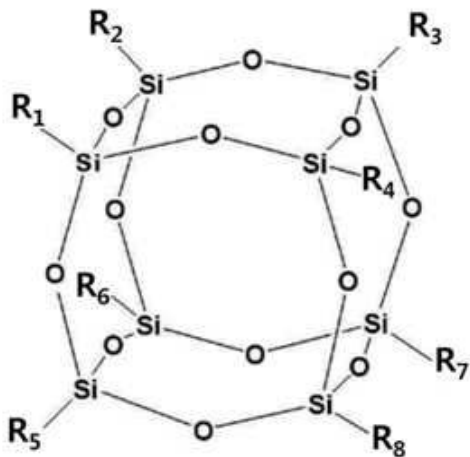
[0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0025] 이하, 본원의 구현예들을 상세히 설명하였으나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 고분자 매트릭스, 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 첨가제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공할 수 있다:

[0027] [화학식 1]



[0028] ;

[0029] 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ 이며, m 은 4 내지 44 임.

[0030] 예를 들어, 상기 다면체 실세스퀴옥산은, 케이지 구조의 다면체 소중합체 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 고체 고분자 전해질의 이온전도는 고분자 매트릭스에 포함된 고분자의 무정형 영역에서 일어난다. 따라서 고체 고분자 전해질의 이온 전도도 상승을 위해서는 결정성 고분자의 사슬 간 상호작용을 저해하여 그 결정성을 낮추어야 하고, 이를 위해서 첨가제가 도입될 수 있다. 그러나 기존의 첨가제가 도입되는 시스템에서는, 첨가제가 도입됨에 따라 고분자의 결정성이 제어되어 이온 전도도의 상승을 가져오나 동시에 기계적 물성의 큰 감소를 야기하게 되는 문제점을 안고 있다. 이에 이러한 단점을 완화하기 위해 중앙의 실세스퀴옥산 케이지 구조를 통해

서 전해질의 물성을 보완하는 케이지 구조의 다면체 실세스퀴옥산을 첨가제로서 도입하는 경우, 결정성 제어를 통한 이온 전도도 향상과 동시에 기계적 물성이 보완된 고체 고분자 전해질을 구현할 수 있다. 특히, 본원의 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 첨가제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물을 이용하여 고체 고분자 전해질을 제조하는 경우, 종래의 첨가제를 사용하는 경우와 달리 강도 및 신율이 동시에 향상될 수 있다.

[0032] 예를 들어, 상기 다면체 실세스퀴옥산은 작용기로서 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)을 함유하는 PEG-다면체 실세스퀴옥산(polyethylene glycol-polyhedral oligomeric silsesquioxane, PEG-POSS)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 상기 화학식 1로서 표시되는 다면체 실세스퀴옥산의 경우, 중앙의 케이지 구조를 바탕으로, 8 방향에 위치한 8 개의 규소 원자에 작용기가 연결되어 있다. 8 개의 작용기에는 전해질 시스템에 가소제로서 많이 활용되는 폴리에틸렌글리콜이 각각 포함되어 있어, 고분자 매트릭스의 부족한 열 해리 능력을 보완해주는 동시에 첨가제로서 고체 고분자 매트릭스의 결정성을 제어할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다면체 실세스퀴옥산은 나노 크기의 첨가제로서 도입량이 증가함에 따라 유리전이온도를 낮춰주게 되어 분자의 움직임을 활발하게 하며, 동시에 중앙의 안정한 케이지 구조로 인해 결정성 제어로 인해 떨어질 수 있는 기계적 강도를 보완할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 다면체 실세스퀴옥산의 8 방향에 위치한 8 개의 작용기 각각은 독립적으로 그 길이가 조절될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 에 포함된 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO) 반복단위의 평균 개수는 약 4 개 내지 약 44 개인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 에 포함된 EO 반복단위의 평균 개수는 약 4 개 내지 약 44 개, 약 8 개 내지 약 44 개, 약 10 개 내지 약 44 개, 약 15 개 내지 약 44 개, 약 20 개 내지 약 44 개, 약 25 개 내지 약 44 개, 약 30 개 내지 약 44 개, 약 35 개 내지 약 44 개, 약 40 개 내지 약 44 개, 약 4 개 내지 약 40 개, 약 4 개 내지 약 35 개, 약 4 개 내지 약 30 개, 약 4 개 내지 약 25 개, 약 4 개 내지 약 20 개, 약 4 개 내지 약 15 개, 약 4 개 내지 약 10 개, 또는 약 4 개 내지 약 8 개인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 예를 들어, 본원의 고체 고분자 전해질 조성물은 리튬 이차전지 또는 연료전지의 전해질에 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 고체 고분자 전해질 조성물이 리튬 이차전지에 사용되는 경우, 상기 폴리에틸렌글리콜에 포함된 EO는 전해질 내에서 리튬염과의 배위결합을 통해 착체를 형성하여 이온전도의 역할을 수행하는데, 이에 따라 상기 EO의 반복단위체가 증가한다는 것은 더 많은 이온전도 부위를 공급한다는 것을 의미하며, 동시에 상기 리튬염의 해리가 증가됨으로 인해 더 많은 리튬 자유 이온을 이동시킬 수 있다. 아울러, 유리전이온도가 낮은 폴리에틸렌글리콜의 EO 반복단위체가 존재함에 따라 고분자 전해질의 유리전이온도가 떨어지게 되어 결과적으로 고분자의 움직임이 활발해지게 된다. 예를 들어, 상기 폴리에틸렌글리콜은 상기와 같은 효과들로 인해 상기 고분자 전해질의 이온 전도도의 상승을 야기하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 에 포함된 EO 반복단위의 개수를 조절함으로써 고분자의 성능을 통제할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 만약, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 에 포함된 에틸렌 옥사이드 반복단위의 평균 개수가 너무 많으면, 예를 들어, 44 개 초과인 경우, 고분자 매트릭스와 첨가제의 혼합이 잘 이루어지지 않을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_8 에 포함된 에틸렌 옥사이드 반복단위의 개수를 조절함으로써 다면체 실세스퀴옥산의 길이의 길이를 조절할 수 있으며, 이에 따라 본원의 고체 고분자 전해질 조성물의 성능을 조절할 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다면체 실세스퀴옥산의 함량은, 상기 고분자 전해질의 전체 중량을 기준으로 약 5 wt% 내지 약 50 wt% 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다면체 실세스퀴옥산은, 상기 고분자 전해질의 전체 중량을 기준으로 약 5 wt% 내지 약 50 wt%, 약 10 wt% 내지 약 50 wt%, 약 20 wt% 내지 약 50 wt%, 약 30 wt% 내지 약 50 wt%, 약 40 wt% 내지 약 50 wt%, 약 5 wt% 내지 약 40 wt%, 약 5 wt% 내지 약 30 wt%, 약 5 wt% 내지 약 20 wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 10 wt%로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 예를 들어, 다면체 실세스퀴옥산이 첨가제로 도입되는 양이 증가할수록 고분자 매트릭스에 포함된 고분자의 유

리전이온도(T_g)는 고분자와 리튬염만으로 구성된 전해질의 T_g 에 비해 낮아지게 될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 기존의 고체 고분자 전해질 시스템에 도입되는 첨가제들은 그 자체의 크기로 인해 결정성 제어에는 효과가 있으나, 고분자 사슬의 이동성을 떨어뜨려 유리전이온도가 증가하게 되는 문제를 안고 있었다. 그러나 첨가제인 다면체 실세스퀴옥산은 나노 크기의 첨가제로서 유리전이온도를 낮아지게 하여 저온 및 상온에서 분자 움직임을 활발하게 하며, 결과적으로 고분자 매트릭스와 리튬염으로만 구성된 전해질에 비해 상온에서의 이온 전도도 향상을 가져올 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스는 고분자 내에 산소, 질소, 또는 황과 같은 극성 원소를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스는, 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로나이트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록세인[polysiloxane], 폴리포스파젠[polyphosphazene], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 함유하는 고분자 매트릭스를 기반으로 그래프팅, 크로스링킹, 또는 블렌딩을 이용하여 제조된 다양한 형태 및/또는 종류의 공중합체(copolymer)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO], 폴리프로필렌옥사이드[poly(propylene oxide), PPO], 폴리아크릴로나이트릴[poly(acrylonitrile), PAN], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride), PVC], 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride), PVDF], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate), PMMA], 폴리실록세인[polysiloxane], 폴리포스파젠[polyphosphazene], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스의 분자량은 약 1,000,000 이상 또는 초과인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스의 분자량은 약 1,000,000 내지 약 20,000,000, 약 1,000,000 내지 약 15,000,000, 약 1,000,000 내지 약 12,000,000, 약 1,000,000 내지 약 10,000,000, 약 1,000,000 내지 약 8,000,000, 약 1,000,000 내지 약 6,000,000, 약 1,000,000 내지 약 4,000,000, 약 1,000,000 내지 약 2,000,000, 약 2,000,000 내지 약 20,000,000, 약 4,000,000 내지 약 20,000,000, 약 6,000,000 내지 약 20,000,000, 약 8,000,000 내지 약 20,000,000, 약 10,000,000 내지 약 20,000,000, 또는 약 15,000,000 내지 약 20,000,000인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스의 분자량은 8,000,000 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르, 케톤, 니트릴, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 조성물은 리튬염을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 클로라이드(LiCl), 리튬 트리플레이트(LiTf), 리튬 헥사플루오로알세네이트(LiAsF_6), 리튬 셀파이드(Li_2S), 리튬 설페이트(Li_2SO_4), 리튬 포스페이트(Li_3PO_4), 리튬 시트레이트($\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬 비스(노나플루오로술포닐)메탄, 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트(LiF_4OP), 리튬 디플로로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드 (LiBETI), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타이드[$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 예를 들어, 고분자 매트릭스와 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물에 도입될 수 있는 첨가제인 다면체 실세스퀴옥산은 1 방향 내지 8 방향에 위치한 폴리에틸렌글리콜(PEG) 작용기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 폴리에틸렌글리콜은 폴리에틸렌옥사이드 및 리튬염과 함께 겔 타입 고분자 전해질에 가소제로서 도입되었을 때, $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 라는 높은 전도도를 나타낸다. 따라서, 다면체 실세스퀴옥산은 고

분자 매트릭스에 첨가됨으로써 상기 고분자 매트릭스의 결정성을 감소시키는 동시에 최대 8 방향으로 달려있는 작용기인 폴리에틸렌글리콜이 전해질 상에서 고분자 매트릭스인 폴리에틸렌옥사이드 등과 마찬가지로 염을 해리할 수 있는 능력을 가지므로 고분자 매트릭스의 부족한 리튬염 해리 능력을 보완할 수 있다. 염 해리도가 증가한다는 것은 전해질 내에 해리된 리튬 자유이온의 밀도가 증가된다는 것을 의미하므로, 결과적으로 고체 고분자 전해질의 이온 전도도가 향상되는 것이다.

[0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO]를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 조성물에 포함된 에틸렌옥사이드(EO)와 상기 리튬염에 포함된 리튬(Li)의 몰비가 약 4:1 내지 약 60:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에틸렌옥사이드와 상기 리튬의 몰비가 약 4:1 내지 약 60:1, 약 4:1 내지 약 50:1, 약 4:1 내지 약 40:1, 약 4:1 내지 약 30:1, 약 4:1 내지 약 24:1, 약 4:1 내지 약 20:1, 약 4:1 내지 약 16:1, 약 4:1 내지 약 12:1, 약 4:1 내지 약 8:1, 약 8:1 내지 약 60:1, 약 12:1 내지 약 60:1, 약 16:1 내지 약 60:1, 약 20:1 내지 약 60:1, 약 30:1 내지 약 60:1, 약 40:1 내지 약 60:1, 약 50:1 내지 약 60:1, 또는 약 10:1 내지 약 14:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆, lithium hexafluorophosphate), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄, lithium tetrafluoroborate), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄, lithium perchlorate), 리튬 클로라이드(LiCl, lithium chloride), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트[LiBOB, lithium bis(oxalato)borate], 리튬 비스(노나플루오로부틸술포닐)메탄 [lithium bis(nonafluorobutylsulfonyl)methane], 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트(lithium difluoro bisoxalato phosphate), 리튬 디플로로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB, lithium difluoro(oxalate)borate), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB, Lithium oxalyldifluoroborate), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)아미드 [LiBETI, lithium bis(pentafluoroethylsulfonyl)amide], 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 [LiTFSI, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide], 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 고체 고분자 전해질 조성물, 캐소드(cathode), 및 애노드(anode)를 포함하는, 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 리튬 이차전지는 안정성이 강화된 고용량 리튬 고분자 이차전지를 포함할 수 있으며, 상기 리튬 고분자 이차전지는 박막화 및 저가화된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 캐소드는 LiMn₂O₄, LiNi₂O₄, LiTi₂O₄, LiTiS₂, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, Li₂MnO₃, LiFePO₄, LiFePO₄, LiFePO₄F, LiMnPO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 애노드는 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene), 저온 소성 탄소, 소성된 코크스, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, 리튬 게르마늄 산화물, 리튬 타이타네이트 산화물, 실리콘, 실리카, 리튬 실리사이드, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 리튬 타이타네이트 산화물은 Li₄Ti₅O₁₂일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 리튬 실리사이드는 Li₁₂Si₇일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0057] [실시예]

[0058]

1. 다면체 실세스퀴옥산이 첨가된 고분자 전해질 제조 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 1,000,000)

[0059]

본 실시예에서는 다면체 실세스퀴옥산(polyethylene glycol-polyhedral silsesquioxane)이 첨가된 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 제조에 필요한 시약은 Aldrich와 Hybrid Plastic사에서 구입하여 사용하였다. 무수 아세토니트릴 (99.8%, Aldrich)를 용매로 사용하였고, 분자량 약 1,000,000의 폴리에틸렌옥사이드(PEO, Aldrich)와 리튬염으로서 리튬 헥사플루오로포스페이트[lithium hexafluorophosphate, LiPF₆, (Aldrich)]를 사용하였다. 또한 첨가제로서 다면체 실세스퀴옥산(Hybrid Plastics)를 사용하여 박막 형태의 고체 고분자 전해질을 제조하였다.

[0060]

고분자 매트릭스인 PEO에 첨가제로 다면체 실세스퀴옥산을 전체 중량의 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 및 50 wt%로서 첨가하였다. 이어서 PEO-리튬염 착체 형성을 위해 리튬염인 LiPF₆의 양을 [EO]/[Li]의 비율을 12/1로 첨가하고 이들을 유기용매인 아세토니트릴에서 해리시켰다. 리튬염의 완전한 해리와 PEO와의 안정적인 착체 형성 및 다면체 실세스퀴옥산의 고른 분산을 위해서 50 °C의 항온조(oil-bath)에서 마그네틱 바를 이용하여 상기 용액을 충분히 (최대 24 시간) 교반하여 균일한 용액을 만들었다. 이 때, 중간 중간에 초음파 처리를 하여 첨가제인 다면체 실세스퀴옥산이 뭉치지 않고 전체적으로 고르게 잘 분산될 수 있도록 하였다. 이러한 과정에 의하여 얻어진 균일 용액을 테플론 페트리디쉬(teflon petridish)에 담아 용액 주형법(solution casting)을 이용하여 전해질 막을 형성 하였다. 이후 상온에서 수분과의 접촉을 완전히 차단하기 위해 고순도 질소 하의 글러브박스(glove box)에서 전해질 막을 3 일 내지 4 일간 건조시키며 용매인 아세토니트릴을 충분히 제거하여 다면체 실세스퀴옥산이 첨가된 고분자 전해질을 수득하였다.

[0061]

2. 다면체 실세스퀴옥산이 첨가된 고분자 전해질 제조 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 8,000,000)

[0062]

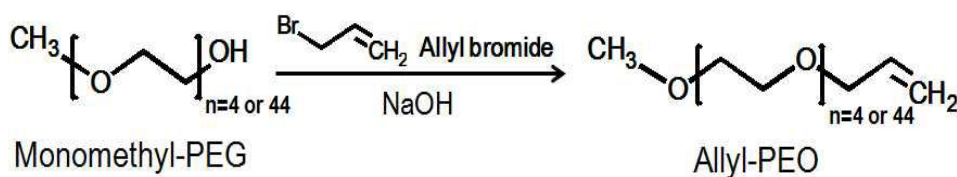
분자량이 약 8,000,000인 폴리에틸렌 옥사이드, 및 폴리에틸렌 옥사이드 잔기의 평균 개수가 약 4 개인 다면체 실세스퀴옥산[POSS-PEG(4)] 또는 약 13 개인 다면체 실세스퀴옥산[POSS-PEG(13), hybrid plastics 사]을 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 기술한 방법과 동일한 방법을 사용하여 다면체 실세스퀴옥산이 첨가된 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, 상기 POSS-PEG는 하기와 같이 제조되었다.

[0063]

먼저, 모노메틸-PEG(monomethyl-PEG)와 과량의 알릴 브로마이드(allyl bromide)를 넣고, NaOH 존재 하에서 24 시간 동안 50°C에서 환류(reflux)시키고, 진공 여과(vacuum filtering)하여 얻어진 시료에 남은 알릴 브로마이드를 제거시켜주기 위해 60°C에서 24 시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜 알릴-PEO(allyl-PEO)를 합성하였다. 상기 알릴-PEO의 제조 과정을 하기 반응식 1에 나타내었다:

[0064]

[반응식 1]



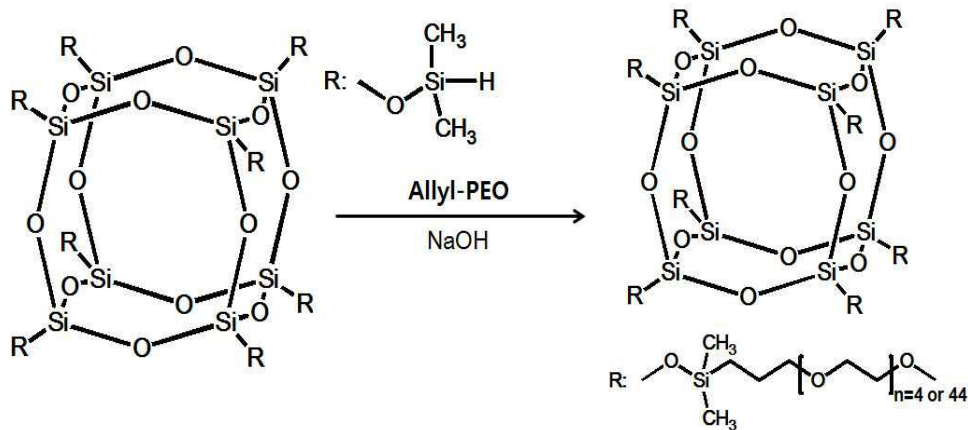
[0065]

[0066]

다음으로, 옥타실레인-POSS(octasilane-POSS)와 상기 제조된 과량의 알릴-PEO를 함께 넣고 진공의 60°C에서 24 시간 동안 수분을 제거한 후 다시 110°C에서 24 시간 동안 가열하였다. 이후, 순수한 CH₂Cl₂를 질소 환경에서 가하여 녹여주고, 칼스테트 촉매(Karstedt's catalyst)를 한 방울씩 천천히 떨어뜨린 후, 40°C에서 환류시키며 48 시간 동안 반응시켰으며, 활성탄과 혼합하여 진공여과 시켜 POSS-PEG를 제조하였다. 남은 용매는 감압환경에서 증발시켰다. POSS-PEG의 제조 과정을 하기 반응식 2에 나타내었다:

[0067]

[반응식 2]



3. 고분자 전해질의 유리전이온도와 결정화도 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 1,000,000)

본 실시예에서는 분자량이 약 1,000,000인 PEO와 리튬염 (LiPF₆)에 다면체 실세스퀴옥산이 전체 중량 대비 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 및 50 wt% 첨가된 고체 고분자 전해질과 순수 PEO만이 포함된 고체 고분자 전해질의 유리전이온도와 결정화도를 측정하였다. 도 1은 상기 고체 고분자 전해질들을 시차주사열량계 (differential scanning calorimeters, DSC)로 분석하여 그 결과를 그래프로 나타낸 것이고, 표 1은 상기 도 1의 결과를 수치화하여 나타낸 것이다. 도 1 및 표 1에 나타난 결과에 따르면, 첨가제로 도입되는 다면체 실세스퀴옥산의 양이 증가할수록 PEO의 결정성이 감소되어 용융온도와 용융구간에서의 피크 면적이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[표 1]

PEG-다면체 실세스퀴옥산의 함량	유리전이온도 (°C)	결정화도 (%)
순수 PEO	-51.3	83.4
0 wt%	-31.1	54.4
5 wt%	-35.0	41.4
10 wt%	-34.8	39.6
20 wt%	-39.0	36.5
50 wt%	-46.1	19.8

4. 고분자 전해질의 유리전이온도와 결정화도 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 8,000,000)

본 실시예에서는, 분자량이 약 8,000,000인 PEO 및 리튬염 (LiTFSI)을 이용([EO]:[Li]=12:1)하여, PEO 잔기의 평균 개수가 각각 약 4 개인 다면체 실세스퀴옥산[POSS-PEG(4)] 및 약 13 개인 다면체 실세스퀴옥산[POSS-PEG(13)]이 전체 중량 대비 0 wt%, 10 wt%, 및 40 wt% 첨가된 고체 고분자 전해질을 제조하고 이들의 유리전이온도를 비교하여 측정하였다. 측정된 유리전이온도는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[표 2]

	유리전이온도 (°C)	
POSS 함량	POSS-PEG(4)	POSS-PEG(13)
0 wt%	-38.9	-38.9
10 wt%	-43.7	-39.8
40 wt%	-45.6	-41.9

5. 다면체 실세스퀴옥산의 함량에 따른 고체 고분자 전해질의 이온 전도도 변화 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 1,000,000)

본 실시예에서는 분자량이 약 1,000,000인 PEO와 리튬염 (LiPF₆)에 다면체 실세스퀴옥산[POSS-PEG(13)]이 첨가된 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 측정하였다. 하기 표 3은 리튬염(LiPF₆)에 전체 중량 대비 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 및 50 wt% 의 다면체 실세스퀴옥산이 첨가된 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 측정한 것을 수치화하여 나타낸 것이다. 상기 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도는 AC 임피던스 분석기 (AC impedance analyzer, Solatron Frequency Response Analyzer 1252A coupled with SI 1287 Electrochemical Interface)를 이용한 교류 임피던스 법에 의하여 측정되었다. 상기 이온 전도도 측정을 위하여 스테인리스(stainless steel) 재질의 전극을 사용하였으며, 시료를 직경 1 cm의 원형으로 취하여 셀 내부의 전극 사이에 삽입한 후 넓은 주파수 영역대에서 측정하였다. 측정된 교류 임피던스 스펙트럼(Cole-Cole plot)으로부터 전해질의 벌크 저항을 얻은 후 다음과 같은 식을 사용하여 이온 전도도를 계산하였다:

$$R = \rho L / A, \quad \rho = RA / L, \quad \text{및} \quad s = 1 / \rho$$

상기 식에서, ρ , R , A , L , 및 s 는 각각 비저항, 측정된 저항, 샘플의 단면적, 전극간 거리, 및 이온 전도도를 의미하는 것이다.

[표 3]

다면체 실세스퀴옥산의 함량	리튬염	[EO]/[Li] 비율	상온에서의 이온 전도도 (S/cm)
0 wt%	LiPF ₆	12	8.2×10^{-7}
5 wt%	LiPF ₆	12	8.9×10^{-7}
10 wt%	LiPF ₆	12	1.1×10^{-6}
20 wt%	LiPF ₆	12	2.5×10^{-6}
50 wt%	LiPF ₆	12	4.0×10^{-6}

상기 표 3에 따르면, 다면체 실세스퀴옥산을 함유하지 않은 고분자 전해질의 경우 이온 전도도가 8.2×10^{-7} S/cm 인 것에 비하여, 다면체 실세스퀴옥산을 함유하는 고분자 전해질의 경우 도입되는 다면체 실세스퀴옥산의 양이 증가함에 따라 이온 전도도가 증가하고, 다면체 실세스퀴옥산이 50 wt% 첨가된 경우 이온 전도도가 4.0×10^{-6} S/cm까지 증가된 것이 관찰되었다.

6. 다면체 실세스퀴옥산의 함량에 따른 고체 고분자 전해질의 이온 전도도 변화 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 8,000,000)

본 실시예에서는 분자량이 약 8,000,000인 PEO와 리튬염(LiPF₆, LiTFSI, 또는 LiODFB)에 다면체 실세스퀴옥산 [POSS-PEG(13)]이 첨가된 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 측정하였다. 하기 표 4는 리튬염에 전체 중량 대비 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 및/또는 50 wt%의 다면체 실세스퀴옥산이 첨가된 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 측정한 것을 수치화하여 나타낸 것이다.

[표 4]

POSS 함량	리튬염	[EO]/[Li]	상온에서의 이온 전도도(S/cm)
0 wt%	LiPF ₆	12	1.4×10^{-6}
5 wt%	LiPF ₆	12	2.1×10^{-6}
10 wt%	LiPF ₆	12	3.0×10^{-6}
20 wt%	LiPF ₆	12	6.0×10^{-6}
50 wt%	LiPF ₆	12	2.2×10^{-5}
50 wt%	LiTFSI	12	8.5×10^{-5}
50 wt%	LiODFB	10	2.7×10^{-5}

상기 표 4는, 다면체 실세스퀴옥산(POSS-PEG)의 함량이 증가할수록 이온 전도도가 높아지며, 다른 종류의 염들(LiTFSI, LiODFB)이 함유된 경우에도 높은 이온 전도도를 나타내는 것을 보여준다.

7. 리튬염의 종류에 따른 고분자 전해질의 이온 전도도 변화 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 1,000,000)

본 실시예에서는 분자량이 약 1,000,000인 PEO 및 다면체 실세스퀴옥산, 및 리튬염으로서 LiTFSI, LiClO₄, 또는 LiPF₆를 포함하는 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 측정하였다. 도 2는 LiTFSI, LiPF₆, 또는 LiClO₄가 각각 포함된 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 그래프로 나타낸 것이다. 도 2에 나타난 바에 따르면, LiPF₆를 대신하여 LiTFSI를 사용한 경우, 상온에서의 이온 전도도는 최대 4.3×10^{-5} S/cm으로 나타났다.

8. 리튬염의 종류에 따른 고분자 전해질의 이온 전도도 변화 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 8,000,000)

본 실시예에서는 분자량이 약 8,000,000인 PEO 및 POSS-PEG(13), 및 리튬염으로서 LiTFSI, LiODFB, 또는 LiPF₆를 포함하는 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 측정하였다. 도 3은 LiTFSI, LiODFB, 또는 LiPF₆가 각각 포함된 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 그래프로 나타낸 것이다. 도 3에 나타난 바와 같이, POSS-PEG(POSS)의 wt%가 증가할수록 각각 상이한 리튬염을 포함하는 고분자 전해질의 이온 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

9. 고분자 전해질의 기계적 강도 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 1,000,000)

본 실시예에서는 분자량이 약 1,000,000인 PEO와 리튬염 (LiPF₆)에 다면체 실세스퀴옥산[POSS-PEG(13)]이 이 전체 중량 대비 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 및 50 wt%로서 첨가된 고체 고분자 전해질의 기계적 강도 확인을 위하여 만능시험기 (Universal Testing Machine, UTM)을 이용하여 인장시험을 실시하였다. 시험을 위하여 ASTM (American Society for Testing and Materials)의 규격에 맞추어 시편을 제작하였고, 상기 시편에 힘을 가하여 상기 힘에 따라 발생하는 변형 또는 파단을 이용하여 인장변형율(tensile strain)과 인장강도(tensile stress)를 측정하였다. 이에 따라 수득되는, 탄성 변형이 일어나는 항복점에서의 한계응력인 항복강도(yield stress)와 변형율인 항복신율(yield strain)을 상기 고체 고분자 전해질의 종류에 따라 하기 표 5에 수치화하여 나타내었다. 하기 표 5에 나타난 바에 따르면, 다면체 실세스퀴옥산이 도입된 고분자 전해질의 경우 케이지 구조의 물성 보완 결과로 다면체 실세스퀴옥산이 도입되지 않은 고분자 전해질보다 항복강도(yield stress)가 최소 1.6 배 내지 최대 2.8 배 가량 증가하였고, 동시에 항복신율(yield stain)도 2 배 내지 3 배 가량 크게 증가하는 것으로 나타났다.

[표 5]

PEG-다면체 실세스퀴옥산의 함량	항복강도 (MPa)	항복신율 (%)
0 wt%	1.5	400
5 wt%	4.2	680
10 wt%	4.3	1155
20 wt%	3.8	992
50 wt%	2.5	145

10. 고분자 전해질의 기계적 강도 측정 (폴리에틸렌 옥사이드 분자량 약 8,000,000)

본 실시예에서는 분자량 약 8,000,000의 PEO와 리튬염 (LiPF₆)에 POSS-PEG(13)이 전체 중량 대비 0 wt%, 5 wt%, 20 wt%, 및 50 wt% 첨가된 고체 고분자 전해질의 기계적 강도를 측정하여, 측정된 고체 고분자 전해질의 항복강도 및 항복신율을 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

다면체 실세스퀴 옥산의 함량	항복강도 (MPa)	항복신율 (%)
0 wt%	4.9	192
5 wt%	20.2	692
20 wt%	7.9	981
50 wt%	6.8	543

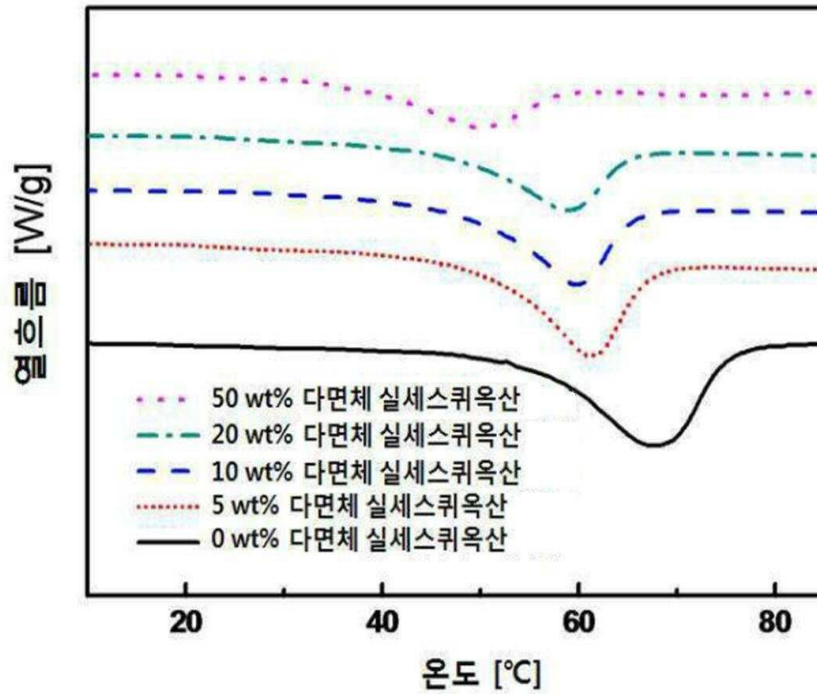
상기 표 5 및 표 6을 참조하여 보면, POSS-PEG를 첨가한 고체 고분자 전해질의 항복 강도 및 항복 신율이 POSS-PEG를 첨가하지 않은 (0 wt%) 것에 비해 모두 증가된 것을 확인할 수 있다.

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

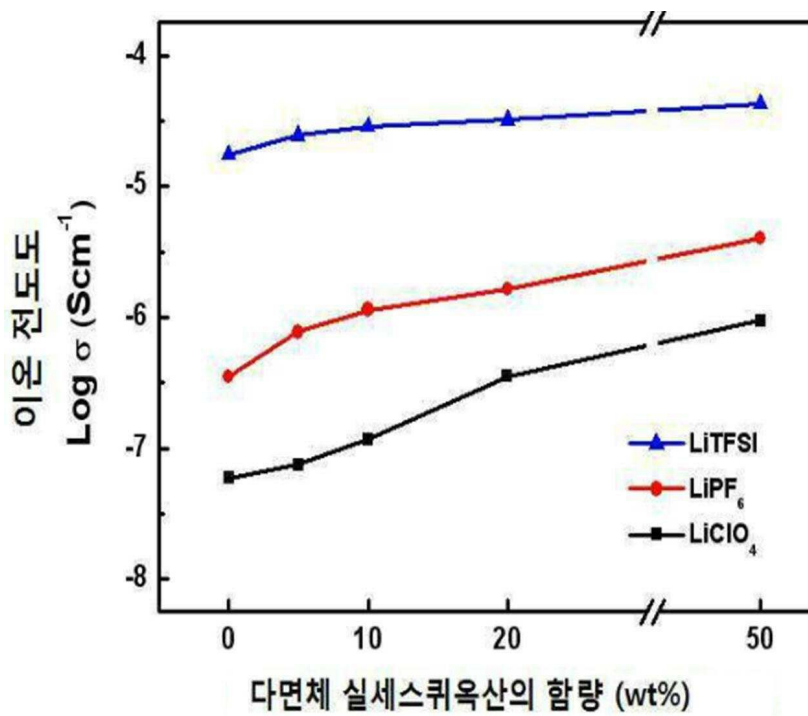
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

