



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0065447
(43) 공개일자 2022년05월20일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0151970</p> <p>(22) 출원일자 2020년11월13일
심사청구일자 2020년11월13일</p> | <p>(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)</p> <p>(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 77 더샵엑스포 902동 2503호</p> <p>이기승
인천광역시 부평구 수변로 74 삼성아파트 504호</p> <p>정광은
경기도 부천시 옥산로 75 꿈마을동아아파트 1018동 901호</p> <p>(74) 대리인
차준용</p> |
|--|---|

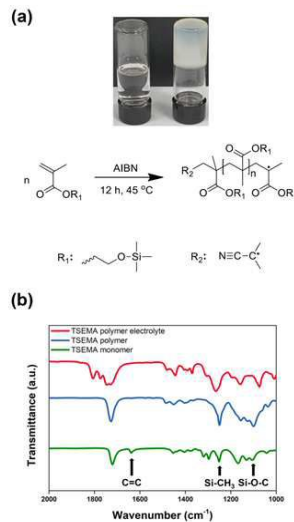
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 프리 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 프리 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 용매, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제의 결합에 의한 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2022.05)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345315677
 과제번호 2017R1A6A1A06015181
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
 연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
 기 여 율 0.2/1
 과제수행기관명 인천대학교
 연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711091898
 과제번호 2019R1C1C1002249
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 불소 제거 기능성 유기 분자를 이용한 고에너지밀도 기반 이차전지 전극/전해액 계

면 안정화 기술 개발

기 여 율 0.2/1
 과제수행기관명 인천대학교
 연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415168545
 과제번호 20010095
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
 연구과제명 고내열성 섬유기반의 3차원 다공구조 난연소화 분리막 개발
 기 여 율 0.2/1
 과제수행기관명 코오롱머티리얼(주)
 연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415169965
 과제번호 20011905
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 전기차고출력배터리및충전시스템기술개발(R&D)
 연구과제명 도심형 전기차용 초고출력 충전 고출력밀도 이차전지 소재 응용 및 셀 기술 개발
 기 여 율 0.2/1
 과제수행기관명 대주전자재료(주)
 연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415168740
 과제번호 20011173
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
 연구과제명 에너지 효율화를 위한 황 활용을 1000 mAhg 이상 고용량 고안전성 황함유 전지 소재
 및 적용 기술 개발
 기 여 율 0.2/1
 과제수행기관명 와이파인텍
 연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

용매, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제의 결합에 의한 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)은 중합 이후 고체 상태인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)은 상기 용매를 흡수하여 겔(Gel) 타입의 전해질을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 겔(Gel) 타입의 전해질은 FT-IR 스펙트럼에서 Si-O-C($1,100\text{ cm}^{-1}$)와 Si-CH₃($1,250\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 내인성 피크가 검출되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2(v/v%)로 포함된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 7

2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머를 용매에 투입하는 단계;

상기 용매 내에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제를 투입하여, 상기 -(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머와 상기 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제의 결합에 의하여 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 형성하는 단계;

상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 다공성 전극을 포함하는 셀 내에 투입하는 단계;

상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 상기 다공성 전극에 확산 시키는 단계; 및

상기 셀을 에이징시켜 젤 타입의 인시츄(in situ) 이온 중합체 전해질을 형성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 셀을 에이징시키는 단계는 45℃ 및 12시간 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 젤 타입의 인시츄(in situ) 이온 중합체 전해질은 FT-IR 스펙트럼에서 Si-O-C($1,100\text{ cm}^{-1}$)와 Si-CH₃($1,250\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 내인성 피크가 검출되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 제조방법.

청구항 10

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,

상기 전해질층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극은 망간계 스피넬 활물질(LMO)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 망간계 스피넬 활물질(LMO)은 LiMn₂O₄인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 프리 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것

[0001]

으로, 구체적으로는 모노머로 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate)를, 개시제로 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile))를 포함하며, 기존 탄산염 기반 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배경 기술

- [0002] 리튬이온 배터리(LIB)는 1991년에 처음 상용화되었으며 이후 소형 장치에서부터 대형 장치에 이르는 배터리 응용의 주요 전력 원으로 주목을 받아 왔다. 리튬이온배터리(LIB)의 안정적인 사이클 성능과 적당한 비율 특성으로 인해 휴대용 기기부터 전기 자동차에 이르는 애플리케이션에서 에너지원으로 광범위하게 사용하게 되었다. 대부분의 최첨단 LIB 셀은 높은 이온전도율($\sim 10.0 \text{ mS cm}^{-1}$)과 낮은 점도($\sim 5.0 \text{ cP}$), 넓은 온도 범위($-20 \sim 60^\circ\text{C}$) 때문에 탄산염에 기초한 액체 전해질을 함유하고 있다.
- [0003] 그러나 리튬 염을 함유한 고분자 물질로 구성된 폴리머 전해질은 열 안정성이 향상되고, 누출이 적고, 가공이 용이하기 때문에 LIB 산업에서도 상당한 주목을 받았다. 그럼에도 불구하고, 폴리머 전해질 LIB의 폴리머 전해질은 전기화학 주기 동안 전극/폴리머 전해질 인터페이스의 표면 특성 저하를 초래하는 폴리머 전해질의 비교적 낮은 이온 전도도를 포함하기 때문에, 여러 가지 이유로 그 사용이 제한된다. 폴리머 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위한 많은 시도가 있었으나, 이러한 연구들은 전극의 이온전도도 향상의 중요성을 지적하기도 했다.
- [0004] 이는 폴리머 전해액의 이온전도도가 배터리 특성을 결정하는 중요한 요소지만 전극에서 이온전도도를 확보하는 것이 동등하게 중요하다는 것을 의미한다.
- [0005] 따라서, 우수한 LIB 성능을 달성하기 위해 폴리머 전해액의 이온전도도를 향상시키는 것이 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1819883호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 명세서에서 모노머로 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate)를, 개시제로 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile))를 포함하는 프리 폴리머 전해질을 사용함으로써 폴리머 전해질이 필요한 효율적인 충전용 배터리를 만드는 방법이 제안된다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 용매, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile)) 개시제의 결합에 의한 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공한다.
- [0009] 상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)은 중합 이후 고체 상태인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)은 상기 용매를 흡수하여 겔(Gel) 타입의 전해질을 형성하는 것을 특징으로 하며, 상기 겔(Gel) 타입의 전해질은 FT-IR 스펙트럼에서 $\text{Si-O-C}(1,100 \text{ cm}^{-1})$ 와 $\text{Si-CH}_3(1,250 \text{ cm}^{-1})$ 에 해당하는 내인성 피크가 검출되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선

택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0012] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머를 용매에 투입하는 단계, 상기 용매 내에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제를 투입하여, 상기 -(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머와 상기 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제의 결합에 의하여 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 형성하는 단계, 상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 다공성 전극을 포함하는 셀 내에 투입하는 단계, 상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 상기 다공성 전극에 확산 시키는 단계 및 상기 셀을 에이징시켜 젤 타입의 인시츄(in situ) 이온 중합체 전해질을 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 상기 셀을 에이징시키는 단계는 45℃ 및 12시간 조건에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0014] 상기 젤 타입의 인시츄(in situ) 이온 중합체 전해질은 FT-IR 스펙트럼에서 Si-O-C($1,100\text{ cm}^{-1}$)와 Si-CH₃($1,250\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 내인성 피크가 검출되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 기술된 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 양극은 망간계 스피넬 활물질(LMO)을 포함하는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 상기 LiMn₂O₄이다.
- [0017] 상기 음극은 음극 활물질, 도전재, 수용성 고분자계 바인더 및 고무계 바인더를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 음극 활물질은 흑연, 소프트카본, 하드카본 및 규소 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 흑연을 사용한다.
- [0019] 상기 도전재는 아세틸렌 카본블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 그래핀, 흑연으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙이다.
- [0020] 상기 수용성 고분자계 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스, 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트 및 이들의 유도체로부터 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스이다.
- [0021] 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소계 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 부틸 아크릴레이트 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 아크릴로니트릴 고무, 아크릴계 고무 및 실란계 고무로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무이다.
- [0022] 상기 양극과 음극 사이에는 분리막을 더 포함할 수 있으며, 상기 분리막은 폴리에틸렌인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 프리 폴리머 전해질(PPE)을 채택하여 폴리머 전해질을 리튬이온 배터리에 도입하는 새로운 접근법을 제안한다. PPE는 모노머로 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA)를, 개시제로 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)를 함유한 기존 탄산염 기반 전해질로 구성되며, 이 조합은 에이징 공정 후 젤 타입의 고분자 전해질을 형성할 수 있다. 그 결과는 45℃에서의 에이징이 인시츄(in-situ) 중합반응에 의해 셀 내 젤 타입의 폴리머의 성공적인 형성으로 이어짐을 확인시켜 준다. 인시츄(in-situ) 형성된 젤 타입 폴리머 전해질은 기존 전해질 대비 이온 전도도가 상대적으로 낮지만 전극에 이온망이 잘 발달돼 있어 리튬이온 배터리에 여전히 사용할 수 있다. 리튬 티타늄 산화물 양극재와 이 인시츄(in-situ) 형성된 젤 타입의 고분자 전해질의 조합은 메타크릴레이트 기반 인시츄(in-situ) 형성된 전해질로 사이클링된 셀이 50 사이클 후 안정적 사이클 보존을 보이기 때문에 고온에서 사용 가능하다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극이 이동성이 높아 액체 기반 PPE로 충분히 적셔질 수 있고, 이는 셀에 보다 균일하고 컴팩트한 이온 네트워크를 형성하게 하기 때문에 이전의 폴리머 전해질로 셀을 조립하려는 시도와는 다르다. 본 발명의 일 실시예는 먼저 인시츄에서의 에이징 공정에 의해 폴리머 전해질을 조작하려는 시도다. 그 결과는 이 과정이 폴리머 전해질이 필요한 효율적인 충전용 배터리를 만드는 데 도움이 될 것이라는 것을 보여 준다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모노머와 개시제가 함유된 PPE를 사용하여 전해질을 바꾸는 것만으로 중합체 전해질을 셀에 조립할 수 있게 하여 중합체 전해액 기반 셀을 만드는 간단하고 편리한 방법을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 젤 타입 전해질은 전기화학 성능 측면에서 LTO 양극재와 완벽히 호환되며, TSEMA 개시 고분자 전해질로 사이클링된 셀은 50 사이클 이후에도 안정적인 사이클 보존이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 (a) 표준 전해질 및 중합 PPE 및 PPE의 중합화 방식, (b) TSEMA 제어 PPE(빨간색), 중합 TSEMA 제어 PPE(파란색), TSEMA 모노머(녹색) 스펙트럼의 FT-IR(FT-IR)의 이미지를 나타내는 도면이다.

도 2는 (a) 표준 전해질(검은색), TSEMA 제어 중합 PPE(빨간색)로 구성된 셀의 순환 전압측정(CV) 및 (b) 이온 전도도를 나타내는 도면이다.

도 3은 (a) 표준 전해질, (b) 중합 TSEMA 제어 PPE를 사용한 LTO 양극의 SEM 분석을 나타내는 도면이다.

도 4는 표준 전해질(검은색) 및 중합 TSEMA 제어 PPE(빨간색)로 사이클링된 셀의 전기화학 성능으로서, (a) 1주기에서의 잠재적 프로파일과 (b) 45 °C에서 셀의 사이클링 보존을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 용매, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제의 결합에 의한 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 표준 전해질과 중합된 TSEMA 제어 PPE의 물리적 상태는 도 1(a)에 나타나 있다.

[0033] 표준 전해질은 실온에서 액체 상태인 반면, TSEMA 제어 PPE는 AIBN으로 중합이 시작된 후 고체 상태인 것을 특징으로 한다.

[0034] TSEMA의 중합은 AIBN에 의해 시작된 것으로 간주되며, 이후 라디칼-라디칼 체인 반응에 의해 중합이 발생하여 주변의 표준 전해질을 흡수하여 젤 타입의 폴리(메타크릴레이트) 기반 전해질을 형성하는 골격 생성에 의해 발생하는 것을 특징으로 한다.

[0035] TSEMA 개시 고분자 전해액의 화학적 구성의 변화는 FT-IR 스펙트럼에서 관찰된다(도 1(b)).

[0036] TSEMA 모노머에서는 FT-IR 스펙트럼에서 $1,638\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C 이중결합이 발견되나, 중합 TSEMA의 FT-IR 스펙트럼에서 사라진다.

[0037] 이는 C=C 이중결합이 AIBN에 의해 성공적으로 시작되었으며, 그 결과 활성산소가 중합반응에 참여했음을 나타낸다.

[0038] 실제로 TSEMA 모노머에서 $1,721\text{ cm}^{-1}$ 에서 발견된 C=O 스트레칭 피크는 중합이 완료된 후 $1,727\text{ cm}^{-1}$ 로 이동되는 것을 특징으로 한다.

[0039] TSEMA-폴리머 전해액에서 C=C 피크는 사라졌지만, FT-IR 스펙트럼에서는 Si-O-C($1,100\text{ cm}^{-1}$)와 Si-CH₃($1,250\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 내인성 피크가 여전히 발견되어 젤 타입의 고분자 전해질이 단순하고 편리한 1단계 중합 공정에 의해 준비되었음을 알 수 있다.

[0041] TSEMA 개시 폴리머 전해액의 전기화학 작용은 LTO 양극을 작동 전극으로 사용하는 CV로 특징지어질 수 있다(도

2(a)).

- [0042] 표준 전해질 및 TSEMA 개시 폴리머 전해질은 셀 내 리튬화 및 탈리튬화 반응에 대한 전위성이 거의 동일하다는 것을 보여준다.
- [0043] 표준 전해질로 사이클링된 셀은 약 10mV의 전기 화학적 산화환원 전위의 차이로 나타난 것처럼 TSEMA 개시 폴리머 전해질로 사이클링된 셀보다 다소 적은 양극화 거동을 보일 수 있다.
- [0044] TSEMA 개시 고분자 전해질의 이온전도도는 6.39 mS cm^{-1} 로 표준 전해질(8.92 mS cm^{-1})보다 약간 낮으며, 이는 전기화학 충전/방전 공정 중 이온전도도가 셀 내 Li^+ 이동에 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다.
- [0045] 그러나, TSEMA 개시 고분자 전해질은 여전히 셀에서 유사한 전기화학 작용을 보인다. 즉, TSEMA 개시 고분자 전해질로 사이클링된 셀에서 Li^+ 의 운동적 행동은 심각하게 방해받지 않는 것으로 확인된다.
- [0047] TSEMA 함유 PPE가 셀 내에 폴리머 전해질을 형성할 수 있는 능력은 2032 코인 셀과 TSEMA 함유 PPE를 조립하고 하룻밤 사이에 45°C 에서 에이징시킴으로써 조사될 수 있다.
- [0048] 그런 다음 전자 현미경(SEM) 분석을 위해 코인 셀을 분해할 수 있다(도 3).
- [0049] 표준 전해질과 함께 조립된 LTO 양극은 깨끗한 표면을 가지게 되나, 반면에 45°C 에서 에이징된 TSEMA 함유 PPE와 결합된 LTO 양극의 표면은 다른 층, 폴리머 전해질로 덮여 있는 것을 특징으로 한다.
- [0050] 추가적인 EDS 결과는 C, O, Si 원소의 특정 양의 존재를 밝혀낸 이러한 가정을 지지하며, 이는 TSEMA 기반의 고분자 골격은 인시츄 중합 반응에 의해 셀에서 잘 발달되었음을 알 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예는 모노머와 개시제가 함유된 PPE를 사용하여 전해질을 바꾸는 것만으로 중합체 전해질을 셀에 조립할 수 있게 하여 중합체 전해액 기반 셀을 만드는 간단하고 편리한 방법이 된다는 점을 보여준다.
- [0053] 도 4를 참조하면, TSEMA 개시 폴리머 전해액의 전기화학 성능을 평가한 결과를 알 수 있다.
- [0054] 초기 주기의 전위 프로파일은 모든 셀에 대해 동일한 전위 곡선을 보였으며, 이는 TSEMA 개시 폴리머 전해질을 LTO 양극 재료와 함께 사용할 수 있음을 나타낸다. 셀의 초기 특정 용량은 약 $163.0 \text{ mA h g}^{-1}$ 로 관찰되었으며, 50 사이클 후에 별다른 페이딩 없이 안정적인 사이클 보존이 유지되었다. 즉, 인시츄 중합에 의해 폴리머 전해질을 조작하는 본 발명의 이러한 접근방식이 매우 간단한 프로세스에 의해 폴리머 전해질을 셀에 통합하는 효과적인 방법이 된다는 것을 알 수 있다.
- [0056] 상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2(v/v%)로 포함된 것을 특징으로 하나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머를 용매에 투입하는 단계, 상기 용매 내에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제를 투입하여, 상기 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(TSEMA, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate) 모노머와 상기 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) 개시제의 결합에 의하여 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 형성하는 단계, 상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 다공성 전극을 포함하는 셀 내에 투입하는 단계, 상기 프리 폴리머 전해질(PPE, Pre-Polymer Electrolyte)을 상기 다공성 전극에 확산 시키는 단계 및 상기 셀을 에이징시켜 젤 타입의 인시츄(in situ) 이온 중합체 전해질을 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이

차전지의 제조방법을 제공한다.

- [0060] 상기 젤 타입의 인시츄(in situ) 이온 중합체 전해질은 FT-IR 스펙트럼에서 Si-O-C($1,100\text{ cm}^{-1}$)와 Si-CH₃($1,250\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 내인성 피크가 검출되는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 상기 셀은 기존의 LIB를 만들기 위해 채택된 동일한 프로세스를 사용하여 상기 PPE와 함께 조립된다. 이 조립 단계에서 PPE는 셀 내에서 광범위하게 확산되어 다공성 전극으로 확산되어 셀에 사전 네트워크를 형성한다. 그런 다음 셀을 45℃에서 12시간 동안 에이징시켜 중합반응을 일으켜 인시츄 이온 중합체 전해질 네트워크가 형성된다.
- [0062] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전극이 이동성이 높아 액체 기반 PPE로 충분히 적셔질 수 있고, 이는 셀에 보다 균일하고 컴팩트한 이온 네트워크를 형성하게 하기 때문에 이전의 폴리머 전해질로 셀을 조립하려는 시도와는 다르다.
- [0063] 본 발명의 다른 실시예는 먼저 인시츄에서의 에이징 공정에 의해 폴리머 전해질을 조작하려는 것이며, 그 결과는 본 과정이 폴리머 전해질이 필요한 효율적인 충전용 배터리를 만드는 데 도움이 될 것이라는 것을 보여준다.
- [0065] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 기술된 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0066] 상기 양극은 망간계 스피넬 활물질(LMO)을 포함하는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 상기 LiMn₂O₄이다.
- [0067] 상기 음극은 음극 활물질, 도전제, 수용성 고분자계 바인더 및 고무계 바인더를 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 음극 활물질은 흑연, 소프트카본, 하드카본 및 규소 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 흑연을 사용한다.
- [0069] 상기 도전제는 아세틸렌 카본블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 그래핀, 흑연으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙이다.
- [0070] 상기 수용성 고분자계 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스, 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트 및 이들의 유도체로부터 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스이다.
- [0071] 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소계 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 부틸 아크릴레이트 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 아크릴로니트릴 고무, 아크릴계 고무 및 실란계 고무로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무이다.
- [0072] 상기 양극과 음극 사이에는 분리막을 더 포함할 수 있으며, 상기 분리막은 폴리에틸렌인 것이 바람직하다.

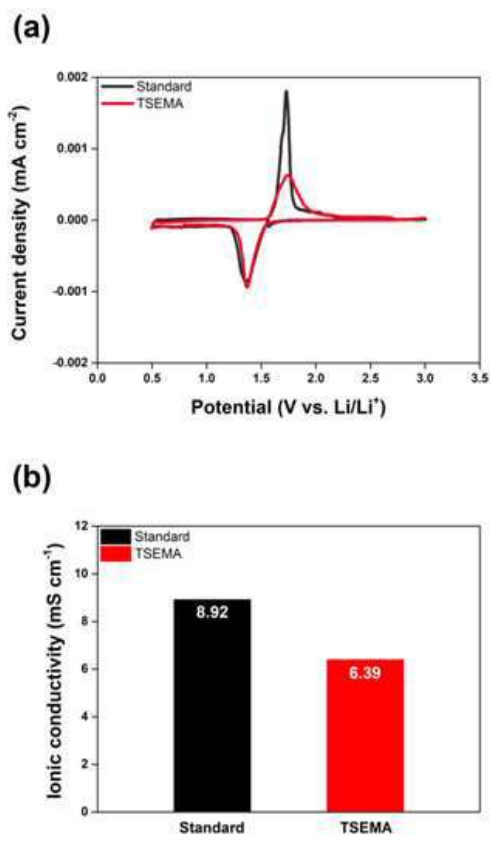
[0074] 결론

- [0075] 본 발명의 일 실시예는 모노머, 개시제, 기존의 탄산염 기반 전해질로 구성된 프리폴리머 전해질을 채택하여 중합 전해질을 셀에 통합하는 새로운 접근법을 제공한다. 세부적으로는 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 모노머로 2-(트리메틸실릴옥시)에틸메타크릴레이트(ethyl metacrylate), 개시제 역할을 하는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)를 사용하며, 에이징 과정에 의한 젤 타입의 폴리머 전해질을 형성하는 기존의 탄산 전해질을 사용할 수 있다. 이 세 개의 전구체로 셀을 조립하고 이후 45℃에서 셀을 에이징시키면 인시츄 중합반응을 통해 셀에 젤 타입의 중합체가 생성될 수 있다.
- [0076] 젤 타입 폴리머 전해질의 화학 구조는 FT-IR 분석에 의해 특정될 수 있다. 준비된 젤 타입 전해질은 전기화학 성능 측면에서 LTO 양극재와 완벽히 호환되며, TSEMA 개시 고분자 전해질로 사이클링된 셀은 50 사이클 이후에도 안정적인 사이클 보존이 가능하다.

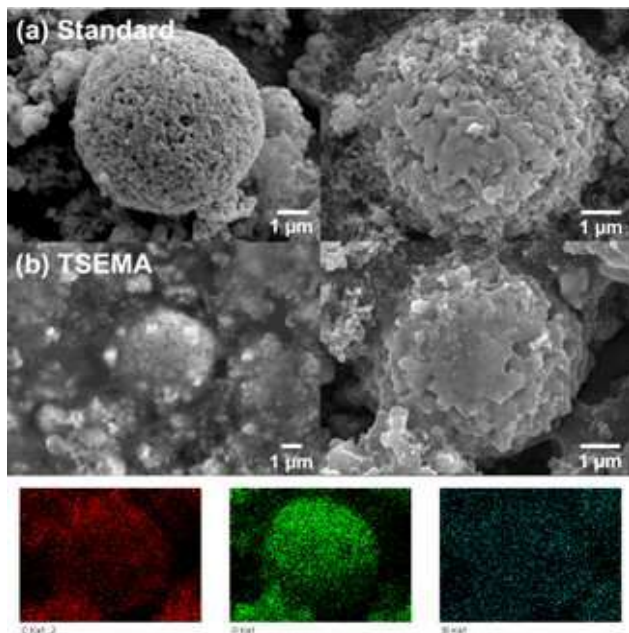
[0078] 실험예

- [0079] PPE는 상온에서 TSEMA(알드리치) 0.18 g, AIBN(알드리치) 0.02 g을 표준 전해질 1.8 mL(에틸렌 탄산염 : 에틸렌메틸 탄산염 = 1 : 2 + 1 M LiPF_6 , 동화 전해질)에 용해하여 다음과 같이 작성하였다. 이 PPE의 2.00 g을 플라스틱 병에 담아 하룻밤 사이에 45℃에서 중합시켰다. TSEMA 모노머, TSEMA 폴리머, TSEMA 폴리머 전해액의 화학 구조는 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법(Bruker)에 의해 분석되었다. 리튬 산화티타늄(LTO; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 양극을 준비하여 순환 전압(CV) 측정 및 전기화학 성능을 결정하였으며, LTO 0.8 g, 폴리(비닐리덴불화) 0.1 g, N-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone) 1.5 mL에 탄소 전도체 0.1 g이 분산되었다.
- [0080] 그리고 나서 LTO 슬러리는 Cu 포일에 코팅되고 진공 오븐에서 120℃에서 12시간 동안 건조되었다.
- [0081] 이어 3개의 전극 셀을 LTO 전극(작동 전극), Li 금속(반전극), Li 금속(기준 전극)으로 조립해 2032 코인 셀을 형성했다. 분리막 역할을 하는 폴리(에틸렌)과 표준/PPE를 셀에 주입해 CV와 전기화학 성능을 측정했다.
- [0082] CV 테스트의 경우, 3개의 전극 셀을 3.0 V(vs. Li/Li+)에서 0.5 V(vs. Li/Li+)까지 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 스캔했다. 전기화학 성능을 위해 2032 코인 셀은 각각 1.25 V(vs. Li/Li+)와 2.25 V(vs. Li/Li+)로 방전, 충전했다. 처음 두 사이클은 0.1 C 전류 밀도로 방전/충전되었고 이후 사이클은 정전류 모드를 사용하여 0.5 C 전류 밀도로 방전/충전되었다. LTO 양극의 표면 형태는 사이클 전후의 전자현미경 검사(FE-SEM/EDS-7001F, JEOL)에 의해 분석되었다.
- [0084] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면2

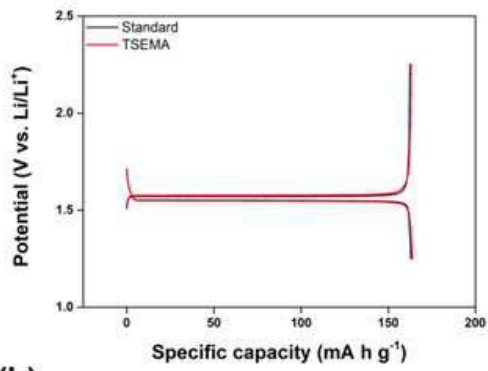


도면3



도면4

(a)



(b)

