

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2022년 1월 27일 (27.01.2022) WIPO | PCT

WO 2022/019642 A1

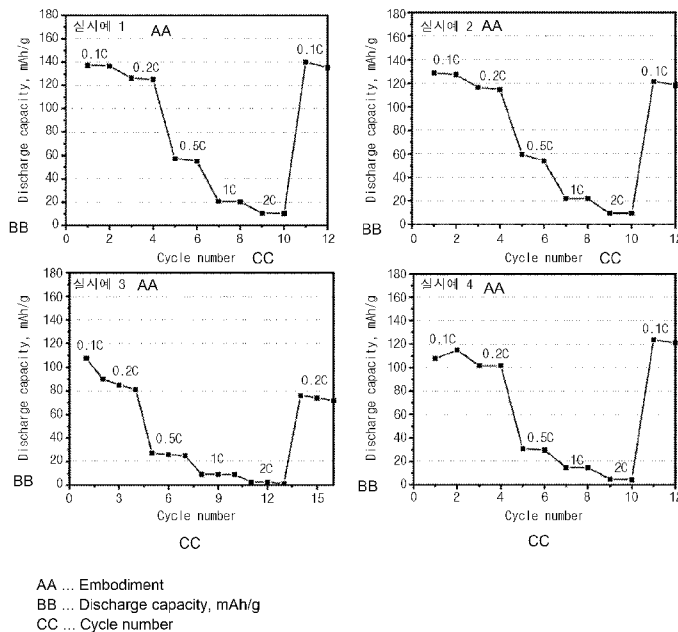
- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/009404
- (22) 국제출원일: 2021년 7월 21일 (21.07.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2020-0091180 2020년 7월 22일 (22.07.2020) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 강영구 (KANG, Yong Ku); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김동욱 (KIM, Dong

Wook); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김도엽 (KIM, Do Youb); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 석정돈 (SUK, Jung Don); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 응우엔티엔 만 (NGUYEN, Tien Manh); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김현진 (KIM, Hyun Jin); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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, IT, 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,

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE PRECURSOR COMPOSITION, SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND ALL-SOLID-STATE BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고체 고분자 전해질 전구체 조성물, 고체 고분자 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a solid polymer electrolyte precursor composition, and to: a solid polymer electrolyte precursor composition comprising a compound represented by chemical formula 1 (see description of the present invention), a plasticizer and a lithium salt; a solid polymer electrolyte formed therefrom; and an all-solid-state battery comprising same.

(57) 요약서: 본 발명은 고체 고분자 전해질 전구체 조성물에 관한 것으로, 화학식 1로 표시되는 화합물(발명의 설명 참조); 가소제 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물 및 이로부터 형성된 고체 고분자 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

WO 2022/019642 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 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), 유
럽 (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: 고체 고분자 전해질 전구체 조성물, 고체 고분자 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 발명은 2020년 7월 22일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2020-0091180호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 고체 고분자 전해질 전구체 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전고체 전지에 이용할 수 있는 고체 고분자 전해질을 형성하기 위한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물, 이로부터 형성된 고체 고분자 전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 리튬 이온을 이용하는 이차 전지에 있어서, 종래에는 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 이차 전지는 일반적으로 음극 및 양극이 고분자로 형성된 분리막에 의해 분리되고, 전해질로 액체 전해질을 이용한다. 그러나, 전해질이 전지 내 액체 상태로 존재하기 때문에, 전지의 사용 환경에 따른 온도 변화에 의해 액체 전해질이 증발하여 전지의 팽창을 유발하거나, 외부 충격에 의해 액체 전해질의 누액이 발생하거나, 분리막의 훼손에 의해 음극 및 양극이 단락될 수 있고, 이에 따라 전지의 폭발 및 발화 등이 발생할 수 있는 문제가 있다.
- [6] 반면, 전고체 전지(All Solid State Battery)는 음극, 양극 및 고체 전해질을 포함하면서, 전지의 모든 구성성분이 고체인 전지로서, 전지 내에 액체를 포함하지 않아 온도 변화에 따른 액체의 증발 또는 외부 충격에 의한 누액 등의 문제가 발생하지 않아, 폭발 및 발화 등으로부터 안전하다. 또한, 전고체 전지는 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 이차 전지에서 발생할 수 있는 누액이나, 폭발 및 발화 등을 방지하기 위한 안전 장치가 필요하지 않기 때문에, 전지의 무게 및 부피를 줄일 수 있는 장점이 있다.
- [7] 특히, 전고체 전지에 이용되는 고체 고분자 전해질로서 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO)계 고분자 전해질이 상용화 가능성이 가장 높은 고체 고분자 전해질 중의 하나로 알려져 있다. PEO계 고분자 전해질은 가연성 용매를 사용하지 않아, 발화에 의한 폭발 가능성이 낮고, 높은 화학적 안정성과 전기화학적 안정성을 나타낸다. 그러나, PEO계 고분자 전해질은 산화 전압 안정성이 낮기 때문에, LCO(LiCoO₂), NMC(LiNiMnCoO₂), NCA(LiNiCoAlO₂) 등과 같은 4V 급의 고전압 양극재를 적용하기 어려운 문제가 있고, 이에 따라

양극재로 전압이 낮은 LFP(LiFePO₄)만이 제한적으로 이용되고 있다.

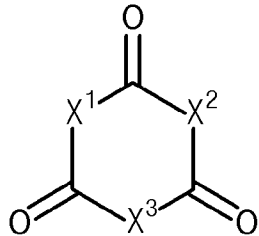
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 전고체 전지에 있어서, 고전압 양극재의 적용이 가능한 고체 고분자 전해질을 제공하는 것이다.
- [9] 이에, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질을 형성하기 위한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성되어, 전고체 전지에 이용 시, 고전압 양극재의 적용이 가능한 고체 고분자 전해질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 및 고전압 양극재를 포함하여 사이클 수명과 용량 특성이 우수한 전고체 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 가소제 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 제공한다.
- [13] [화학식 1]
- [14]



- [15] 상기 화학식 1에서,
- [16] X¹은 -CR¹R²- 또는 -NR⁷-이고, X²는 -CR³R⁴- 또는 -NR⁸-이며, X³은 -CR⁵R⁶- 또는 -NR⁹-이되, X¹ 내지 X³ 중 적어도 1개 이상은 -NR⁷-, -NR⁸- 또는 -NR⁹-이며, R¹ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 30의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 30의 알케닐기이다.
- [17] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 단위를 포함하는 가교성 중합체; 가소제 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질을 제공한다.
- [18] 또한, 본 발명은 음극; 양극; 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 고체 고분자 전해질을 포함하고, 상기 고체 고분자 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 단위를 포함하는 가교성 중합체; 가소제 및 리튬염을 포함하는 것인 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질을 전고체 전지의 전해질로 이용하는 경우, 고전압 양극재의 적용이 가능하여 전고체 전지의 사이클 수명과 용량 특성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 충방전 사이클에서 각 전류 밀도에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 충방전 속도에 따른 충방전 특성 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 율속에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 사이클 수명에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [25] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [26] 본 발명에서 사용하는 용어는 별도로 정의하지 않는 한 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [27] 본 발명에서 사용하는 용어 '전고체 전지(All Solid State Battery)'는 전지의 모든 구성성분이 고체인 전지를 의미하는 것으로, 전해액 등의 액체 전해질을 이용하는 액체 전해질 이차 전지, 및 분리막 대신 고분자 전해질을 이용하면서 액체 전해질을 함께 이용하는 겔 고분자 이차 전지와 구별된다.
- [28] 본 발명에서 사용하는 용어 '고체 고분자 전해질(Solid State Polymer Electrolyte)'은 고분자 화합물(polymer)로 형성된 고체 전해질을 의미하는 것으로, 전해액 등의 비수계 액체 전해질, 및 고분자에 비수계 액체 전해질을 겔화하여 이용하는 겔 고분자 전해질과 구별된다.
- [29] 본 발명에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기 및 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [30] 본 발명에서 용어 '알케닐기(alkenyl group)'는 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 1가의 지방족 불포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [31] 본 발명에서 용어 '알카이닐기(alkynyl group)'는 삼중 결합을 1개 또는 2개 이상

포함하는 1가의 지방족 불포화 탄화수소를 의미할 수 있다.

[32] 본 발명에서 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 1가의 지방족 포화 또는 불포화 고리형 탄화수소를 의미할 수 있다. 여기서 불포화 고리형 탄화수소는 탄화수소로부터 형성된 고리 구조 내에 불포화 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하지만, 방향족 탄화수소가 아닌 고리형 탄화수소를 의미할 수 있다.

[33] 본 발명에서 용어 '아릴기(aryl group)'는 환형의 방향족 탄화수소를 의미할 수 있고, 또한 1개의 환이 형성된 단환 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbon), 또는 2개 이상의 환이 결합된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)을 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[34] 본 발명에서 용어 '헤테로알킬기(heteroalkyl group)'는 1가의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소 내에, 탄소 및 수소 이외의 원자, 즉 헤테로 원자를 1개 또는 2개 이상 포함하는 것을 의미할 수 있다. 여기서, 상기 헤테로 원자는 산소(O), 질소(N) 및 황(S) 원자일 수 있다. 또한, 상기 헤테로알킬기는 알콕시기, 아미노기 및 설파이드기 등을 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[35] 본 발명에서 용어 '헤테로고리기(heterocyclic group)'는 시클로알킬기 또는 아릴기 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 시클로알킬기 또는 아릴기를 모두 포함하는 의미일 수 있다. 여기서, 상기 헤테로 원자는 산소(O), 질소(N) 및 황(S) 원자일 수 있다. 또한, 헤테로고리기의 고리 형성 원자수는 탄소 및 헤테로 원자를 포함하여 고리를 형성하는 원자의 수를 의미할 수 있다.

[36] 본 발명에서 사용하는 용어 '조성물'은 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[37]

[38] 본 발명은 전(全)고체 전지(All Solid State Battery)에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬 이온을 이용하는 전고체 리튬 이차 전지(All Solid State Lithium Secondary Battery)를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지는 음극, 양극 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 고체 고분자 전해질을 포함하는 것일 수 있다. 이하, 본 발명의 전고체 전지의 각 구성에 대하여 상세하게 설명한다.

[39]

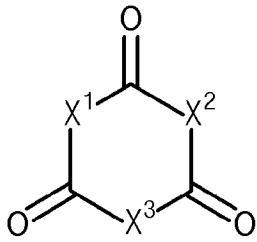
[40] 고체 고분자 전해질

[41] 본 발명은 고체 고분자 전해질을 형성하기 위한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 제공한다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고체 고분자 전해질을 형성하기 위한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 가소제 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.

[43] [화학식 1]

[44]



[45] 상기 화학식 1에서, X¹은 -CR¹R²- 또는 -NR⁷-이고, X²는 -CR³R⁴- 또는 -NR⁸-이며, X³은 -CR⁵R⁶- 또는 -NR⁹-이되, X¹ 내지 X³ 중 적어도 1개 이상은 -NR⁷-, -NR⁸- 또는 -NR⁹-이며, R¹ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 30의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 30의 알케닐기이다.

[46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 고체 고분자 전해질을 형성할 때, 가소제와 함께 반-상호 침투 네트워크를 형성하는 중합체를 형성하기 위한 가교성 화합물일 수 있다. 본 발명에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하여 고체 고분자 전해질을 형성하는 경우, 수축을 방지하면서도 중합 반응을 단순화할 수 있으며, 구조적으로 균질한 중합체 네트워크를 형성할 수 있다.

[47] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X¹은 -NR⁷-이고, X²는 -NR⁸-이며, X³은 -NR⁹-이고, R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 30의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 30의 알케닐기인 것일 수 있다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X¹은 -NR⁷-이고, X²는 -NR⁸-이며, X³은 -NR⁹-이고, R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 20의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 20의 알케닐기인 것일 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X¹은 -NR⁷-이고, X²는 -NR⁸-이며, X³은 -NR⁹-이고, R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기,

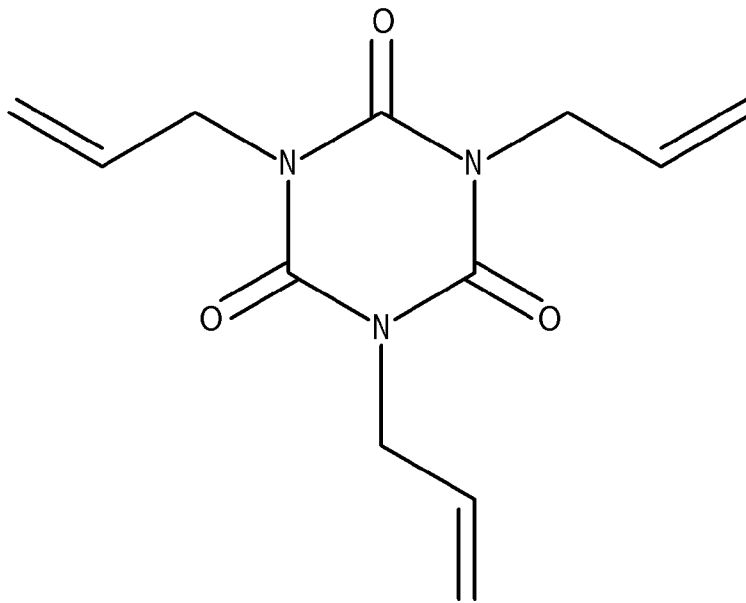
탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 10의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 10의 알케닐기인 것일 수 있다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X^1 은 $-NR^7$ 이고, X^2 는 $-NR^8$ 이며, X^3 은 $-NR^9$ 이고, R^7 내지 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 30의 알케닐기인 것일 수 있고, 보다 구체적인 예로, R^7 내지 R^9 는 각각 독립적으로 비닐기 또는 알릴기인 것일 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[52] [화학식 1-1]

[53]



[54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물은 티올계 가교제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물이 티올계 가교제를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 가교성 중합체의 형성 시, 가교성 중합체가 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 티올계 가교제의 가교 반응에 의해 형성될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 가교 반응은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기의 이중 결합과 티올계 가교제의 티올기의 티올-엔(thiol-ene)가교 반응일 수 있다.

[55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물이 티올계 가교제를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 가소제와 함께 반-상호 침투 네트워크를 형성하는 중합체를 형성할 때, 상기 가교 반응에 의해 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제가 가소제와 함께 반-상호 침투 네트워크를 형성하는 중합체를 형성할 수 있다. 본 발명에 따라

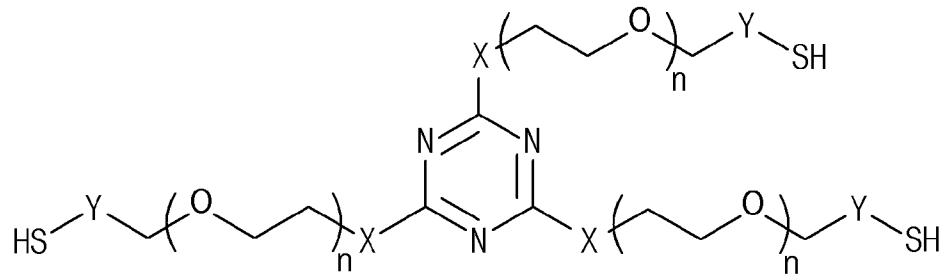
상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 티올계 가교제를 포함하여 고체 고분자 전해질을 형성하는 경우, 수축을 방지하면서도 중합 반응을 단순화할 수 있으며, 구조적으로 균질한 중합체 네트워크를 형성하면서도, 산소 민감성을 저감시켜 가소제의 산화 전압 안정성을 향상시키는 효과가 있다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 티올계 가교제는 1,3-프로판디티올, 2,3-부탄디티올, 2-머캅토프로피온산, 3-머캅토프로피온산, 펜타에리스리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트) 및 2,2'-(에틸렌디옥시)디에탄티올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 펜타에리스리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)일 수 있다.

[57] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 티올계 가교제는 하기 화학식 2로 표시되는 티올 화합물일 수 있다.

[58] [화학식 2]

[59]



[60] 상기 화학식 2에서, X는 각각 독립적으로 S 또는 NR¹⁰이고, R¹⁰은 수소 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬기이고, n은 각각 독립적으로 1 내지 12에서 선택된 정수이며, Y는 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬렌기일 수 있다.

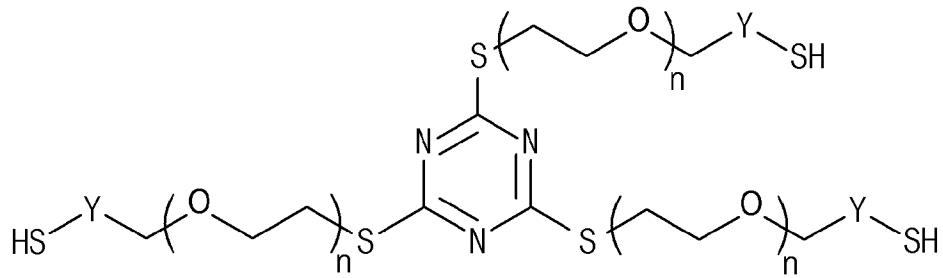
[61] 구체적인 예로, 상기 화학식 2에서, R¹⁰은 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, n은 2 내지 7에서 선택된 정수이며, Y는 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기일 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 티올 화합물은 트리아진계 모핵, 에테르기를 포함하는 측쇄 및 상기 측쇄의 말단에 형성된 티올기를 포함하며, 상기 티올 화합물을 티올계 가교제로 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 고체 고분자 전해질을 제조하는 경우, 이온 전도도가 뛰어난 장점이 있다. 이러한 이온 전도도의 장점에 의해, 초박막으로 형성이 가능하면서도 누액의 유출이 없으며, 높은 이온 전도도를 통해 고체 고분자 전해질을 상업화 할 수 있는 장점이 있다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 티올 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[64] [화학식 2-1]

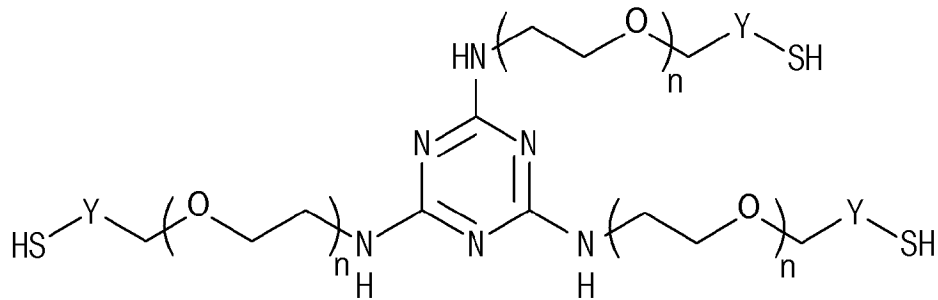
[65]



[66]

[화학식 2-2]

[67]



[68]

상기 화학식 2-1 및 2-2에서, n은 각각 독립적으로 1 내지 12에서 선택된 정수이며, Y는 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬렌기일 수 있다.

[69]

구체적인 예로, 상기 화학식 2-1 및 2-2에서, n은 2 내지 10에서 선택된 정수이며, Y는 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기일 수 있다.

[70]

보다 구체적인 예로, 상기 화학식 2-1 및 2-2에서, n은 2 내지 7에서 선택된 정수이며, Y는 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기일 수 있다.

[71]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제는 몰비가 10:1 내지 1:10, 5:1 내지 1:5, 또는 4:1 내지 1:4일 수 있고, 구체적인 예로 4:3 내지 3:4일 수 있다. 상기 몰비는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 가교 사이트와, 상기 티올계 가교제의 가교 사이트의 몰비가 1:1이 되도록 결정될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제는 몰비가 상기 범위 내인 경우, 고체 고분자 전해질의 형성 시, 수축을 방지하면서도 중합 반응을 단순화할 수 있으며, 구조적으로 균질한 중합체 네트워크를 형성할 수 있다.

[72]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제를 포함하는 가교제 조성물은 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 30 중량%, 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 고체 고분자 전해질의 산소 민감성을 저감시켜 가소제의 산화 전압 안정성을 향상시키면서, 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.

- [73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제는 이온전도성 가소제일 수 있고, 고체 고분자 전해질에 있어서 리튬염을 위한 매트릭스로서 이온전도성을 나타내는 폴리에테르계 가소제일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 가소제는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디프로필에테르, 폴리에틸렌글리콜 디부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜 디메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 디부틸에테르 말단의 폴리포필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 공중합체 및 디부틸에테르 말단의 폴리에틸렌글리콜/폴리포필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르일 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 40 중량% 내지 80 중량%, 45 중량% 내지 75 중량%, 또는 50 중량% 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 고체 고분자 전해질에 있어서 리튬 이온을 전달하기 위한 매개체로서, 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오로안티모네이트(LiSbF₆), 리튬헥사플루오로아세네이트(LiAsF₆), 리튬디플루오로메탄설포네이트(LiC₄F₉SO₃), 과염소산리튬(LiClO₄), 리튬알루미늄에이트(LiAlO₂), 리튬테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl₄), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이트 보레이트(LiB(C₂O₄)₂), 리튬 디플루오로(옥살레이트) 보레이트(LiBF₂(C₂O₄)), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiN(FSO₂)₂), LiFSI 및 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiN(CF₃SO₂)₂), LiTFSI) 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiN(CF₃SO₂)₂), LiTFSI일 수 있다.
- [76] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 40 중량%, 5 중량% 내지 35 중량%, 또는 10 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [77] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물은 전해질 첨가제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 전해질 첨가제는 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 더욱 향상시키기 위한 것으로, 고리형 카보네이트계 화합물, 고리형 황계 화합물 및 니트릴계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된

1종 이상일 수 있다. 본 발명에 따라, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물에 전해질 첨가제를 포함하는 경우, 이로부터 형성된 고체 고분자 전해질이 전해질 첨가제를 포함할 수 있고, 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율을 향상시키는 효과가 있다.

- [78] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate, VC), 카테콜 카보네이트(Catechol Carbonate, CC), 플루오로 에틸렌 카보네이트(Fluoro Ethylene Carbonate, FEC), 또는 비닐 에틸렌 카보네이트(Vinyl Ethylene Carbonate, VEC)일 수 있고, 상기 고리형 황계 화합물은 프로판 설통(Propane Sultone, PS) 또는 글리콜 설파이트(Glycol Sulfite, GS)일 수 있으며, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(Succinonitrile, SN) 또는 아디포니트릴(Adiponitrile, AN)일 수 있다.
- [79] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트, 또는 비닐 에틸렌 카보네이트일 수 있고, 이 경우 우수한 충방전 용량 및 효율을 달성할 수 있는 효과가 있다.
- [80] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 8 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 고체 특성은 유지하면서도, 충방전 용량 및 효율을 향상시키는 효과가 있다.
- [81] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 티올계 가교제를 포함하는 가교제 조성물의 가교 반응을 유도하기 위한 경화성 개시제를 포함하는 것일 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 경화성 개시제는 가교제의 가교 가능한 관능기로부터 가교 반응을 개시하기 위한 라디칼을 제공할 수 있는 퍼옥시드계 개시제 또는 아조계 개시제일 수 있다. 구체적인 예로 상기 경화성 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 디-*tert*-부틸 퍼옥시드, 디-*tert*-아밀 퍼옥시드, *a*-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, *a*-큐밀 퍼옥시네오헵타노에이트, *t*-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 디-(2-에틸헥실) 퍼옥시-디카보네이트, *t*-아밀 퍼옥시피발레이트, *t*-부틸 퍼옥시피발레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(2-에틸-헥사노일퍼옥시) 헥산, 디벤조일 퍼옥시드, *t*-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, *t*-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디-(*t*-아밀퍼옥시) 시클로헥산, 1,1-디-(*t*-부틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸 시클로헥산, 1,1-디-(*t*-부틸퍼옥시) 시클로헥산, *t*-부틸 퍼옥시아세테이트, *t*-부틸 퍼옥시벤조에이트, *t*-아밀 퍼옥시벤조에이트, 에틸 3,3-디-(*t*-아밀퍼옥시) 부티레이트 및 에틸 3,3-디-(*t*-부틸퍼옥시) 부티레이트 및 디큐밀 퍼옥시드 등의 퍼옥시드계 개시제; 또는 1,1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 디히드로클로라이드 및

4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 아조계 개시제로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 t-부틸 퍼옥시피발레이트(t-butyl peroxyvalate, t-BPP)일 수 있다.

- [83] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 경화성 개시제는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제를 포함하는 가교제 조성물 100 중량부에 대하여, 0.01 중량부 내지 1.00 중량부, 0.01 중량부 내지 0.50 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.10 중량부로 포함될 수 있다.
- [84]
- [85] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질을 제공한다.
- [86] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질은 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 열 경화에 의한 직접 가교 반응을 통하여 형성된 것일 수 있고, 구체적인 예로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 단위를 포함하는 가교성 중합체; 가소제 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.
- [87] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물이 티올계 가교제를 포함하는 경우, 상기 가교성 중합체는 티올계 가교제 단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제를 포함하는 가교제 조성물로부터 가교 반응에 의해 가교성 중합체를 형성하는 경우, 상기 가교성 중합체는 가소제와 함께 반-상호 침투 네트워크를 형성하고, 이 때, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 리튬염은 상기 네트워크 상에 분산될 수 있다.
- [89] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질은 상기 고체 고분자 전해질을 형성하기 위한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물에 포함된 성분들을 동일한 함량으로 포함하여 형성된 것일 수 있고, 이를 전고체 전지의 전해질로 이용하는 경우, 고전압 양극재의 적용이 가능하여 전고체 전지의 사이클 수명과 용량 특성을 향상시키는 효과가 있다.
- [90]
- [91] 전고체 전지용 음극
- [92] 본 발명은 전고체 전지용 음극을 제공한다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 음극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [94] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 음극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질 및 제1 고체 고분자 전해질을 포함하는 전고체 전지용

복합 음극일 수 있다.

- [95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 표면이 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 구리 또는 스테인레스 스틸, 또는 알루미늄-카드뮴 합금일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 앵커 효과를 통하여 집전체와 음극 활물질층의 결합력을 향상시키기 위해 표면 조도화된 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체 등의 형태일 수 있다.
- [96] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층은 음극 활물질이 바인더에 의해 음극 활물질층 내에 분산된 형태로 존재하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 음극 활물질은 복수 개의 음극 활물질 입자일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 바인더는 음극 활물질층 내에서 복수 개의 음극 활물질 입자를 분산상으로 포함하는 연속상의 형태로 존재할 수 있다.
- [97] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층은 음극 활물질 및 제1 고체 고분자 전해질이 음극 활물질층 내에 서로 혼합되어 분산된 형태로 존재하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 음극 활물질은 복수 개의 음극 활물질 입자일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 제1 고체 고분자 전해질은 음극 활물질층 내에서 복수 개의 음극 활물질 입자를 분산상으로 포함하는 연속상의 형태로 존재할 수 있다. 다른 구체적인 예로, 상기 제1 고체 고분자 전해질은 음극 활물질층 내에서 복수 개의 음극 활물질 입자에 의해 형성된 공극 사이에서 복수 개의 음극 활물질 입자의 전부 또는 일부를 피복하고 있는 형태로 존재할 수 있다.
- [98] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질은 탄소계 재료일 수 있고, 구체적인 예로, 상기 탄소계 재료는 리튬과 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다. 보다 구체적인 예로, 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연일 수 있고, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본, 하드 카본, 메소페이즈 피치계 탄소섬유, 또는 소성 코크스일 수 있다.
- [99] 여기서, 상기 탄소계 재료는 전해액 등의 액체 전해질을 이용하는 액체 전해질 이차 전지에서 이용될 수 있는 탄소계 재료일 수 있다. 본 발명에 따르면, 음극 활물질층이 음극 활물질 및 제1 고체 고분자 전해질을 포함함으로써 상기 탄소계 재료만으로도 전지의 높은 충방전 용량 및 효율을 확보하는 것이 가능하여 생산성이 뛰어난 효과가 있다.
- [100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 50 중량% 내지 90 중량%, 55 중량% 내지 85 중량%, 또는 60 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 우수한 효과가 있다.
- [101] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질을 음극 활물질층에 결합시키기 위한 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더는

폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있다.

[102] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 음극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 40 중량%, 10 중량% 내지 35 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 음극 활물질의 결합력이 우수한 효과가 있다.

[103] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 고체 고분자 전해질은 바인더, 가소제 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 제1 고체 고분자 전해질은 바인더, 가소제 및 리튬염을 포함하는 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 음극 활물질과 혼합하여 음극 활물질층을 형성할 때, 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 것일 수 있다.

[104] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 고체 고분자 전해질은 음극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 40 중량%, 10 중량% 내지 35 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 우수한 효과가 있다.

[105] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 제1 고체 고분자 전해질은 물론, 음극 활물질을 음극 활물질층에서 서로 결합시키기 위한 것으로, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있다.

[106] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 40 중량% 내지 80 중량%, 45 중량% 내지 75 중량%, 또는 50 중량% 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 제1 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 제1 고체 고분자 전해질 및 음극 활물질의

결착력이 우수한 효과가 있다.

[107] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제는 이온전도성 가소제일 수 있고, 제1 고체 고분자 전해질에 있어서 리튬염을 위한 매트릭스로서 이온전도성을 나타내는 폴리에테르계 가소제일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 가소제는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디프로필에테르, 폴리에틸렌글리콜 디부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜 디메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 디부틸에테르 말단의 폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 공중합체 및 디부틸에테르 말단의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르일 수 있다.

[108] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제는 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 15 중량% 내지 40 중량%, 20 중량% 내지 35 중량%, 또는 25 중량% 내지 35 중량%로 포함될 수 있고, 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 제1 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 제1 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.

[109] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 제1 고체 고분자 전해질에 있어서 리튬 이온을 전달하기 위한 매개체로서, 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬헥사플루오로안티모네이트(LiSbF_6), 리튬헥사플루오로아세네이트(LiAsF_6), 리튬디플루오로메탄설포네이트($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), 과염소산리튬(LiClO_4), 리튬알루미늄에이트(LiAlO_2), 리튬테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl_4), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), 리튬 디플루오로(옥살레이토) 보레이트($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, LiFSI) 및 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiTFSI) 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiTFSI) 수 있다.

[110] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 20 중량%, 3 중량% 내지 18 중량%, 또는 5 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 제1 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 제1 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.

[111] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 도전재는 음극에 도전성을 더욱 향상시키기 위한 것으로,

천연 흑연, 인조 흑연 등과 같은 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등과 같은 카본 블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등과 같은 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등과 같은 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등과 같은 도전성 휘스커; 산화티탄 등과 같은 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도전재가 상기 음극 활물질층에 포함되는 경우, 상기 도전재는 음극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 15 중량%, 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 5 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 우수한 효과가 있다.
- [113] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 음극의 음극 활물질층은 전해질 첨가제를 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 전해질 첨가제는 음극 활물질층 내에서 복수 개의 음극 활물질 입자에 의해 형성된 공극 사이에 존재할 수 있다. 다른 구체적인 예로, 상기 전해질 첨가제는 상기 제1 고체 고분자 전해질 중에 분산되어 존재할 수 있고, 또는 상기 제1 고체 고분자 전해질에 의하여 형성된 3차원 망목 구조 내에 제1 고체 고분자 전해질과 상호 혼합된 형태로 존재할 수 있다.
- [114] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 제1 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 더욱 향상시키기 위한 것으로, 고리형 카보네이트계 화합물, 고리형 황계 화합물 및 니트릴계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 본 발명에 따라, 전고체 전지용 음극이 음극 활물질층 내에 전해질 첨가제를 포함하는 경우, 음극 활물질로 탄소계 재료를 이용하면서 전고체 전지에 있어서 충분한 충방전 용량 및 효율을 달성할 수 있는 효과가 있다.
- [115] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate, VC), 카테콜 카보네이트(Catechol Carbonate, CC), 플루오로 에틸렌 카보네이트(Fluoro Ethylene Carbonate, FEC), 또는 비닐 에틸렌 카보네이트(Vinyl Ethylene Carbonate, VEC)일 수 있고, 상기 고리형 황계 화합물은 프로판 설통(Propane Sultone, PS) 또는 글리콜 설파이트(Glycol Sulfite, GS)일 수 있으며, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(Succinonitrile, SN) 또는 아디포니트릴(Adiponitrile, AN)일 수 있다.
- [116] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트, 또는 비닐 에틸렌 카보네이트일 수 있고, 이 경우 음극 활물질로 탄소계 재료를 이용하면서 전고체 전지에 있어서 우수한 충방전 용량 및 효율을 달성할 수 있는 효과가 있다.
- [117] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질층에 포함되는 전해질 첨가제는 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 유래된 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 전해질 첨가제는 음극 활물질 및 제1 고체 고분자 전해질

전구체 조성물로부터 음극 활물질층의 형성 시에는 포함되지 않고, 전고체 전지의 제조 후, 상기 고체 고분자 전해질에 포함된 전해질 첨가제가 상기 음극 활물질층에 함침되어 최종적으로 전고체 전지용 음극에 포함되는 것일 수 있다. 따라서, 상기 음극 활물질층 및 상기 고체 고분자 전해질에 포함된 전해질 첨가제는 서로 동일한 것일 수 있다.

[118] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 전해질 첨가제를 제외한 음극 활물질층의 구성성분의 전체 함량 100 중량부에 대하여, 0.01 중량부 내지 5 중량부, 0.01 중량부 내지 1 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.1 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 고체 특성은 유지하면서도, 충방전 용량 및 효율을 향상시키는 효과가 있다.

[119] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 음극은 전고체 전지에 이용되는 음극이기 때문에, 용매 등과 같은 액체를 포함하지 않고, 포함하더라도 전고체 전지의 고체 특성을 유지하기 위해 극히 일부로 포함할 수 있다. 만일, 음극이 액체 전해질로부터 유래된 용매 등과 같은 액체에 함침되어 있다면, 전지의 사용 환경에 따른 온도 변화, 특히 고온에서 상기 용매가 증발하는 문제가 발생할 수 있고, 이에 따라 결국 액체 전해질을 이용하는 액체 전해질 이차 전지와 같이, 증발된 액체 전해질에 의해 전지의 팽창을 유발할 수 있는 문제가 있다.

[120]

[121] 전고체 전지용 양극

[122] 본 발명은 전고체 전지용 양극을 제공한다.

[123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 양극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.

[124] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 양극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질 및 제2 고체 고분자 전해질을 포함하는 전고체 전지용 복합 양극일 수 있다.

[125] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 표면이 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 구리 또는 스테인레스 스틸, 또는 알루미늄-카드뮴 합금일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 앵커 효과를 통하여 집전체와 양극 활물질층의 결합력을 향상시키기 위해 표면 조도화된 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체 등의 형태일 수 있다.

[126] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층은 양극 활물질이 바인더에 의해 양극 활물질층 내에 분산된 형태로 존재하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 양극 활물질은 복수 개의 양극 활물질 입자일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 바인더는 양극 활물질층 내에서 복수 개의 양극

활물질 입자를 분산상으로 포함하는 연속상의 형태로 존재할 수 있다.

- [127] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층은 양극 활물질 및 제2 고체 고분자 전해질이 양극 활물질층 내에 서로 혼합되어 분산된 형태로 존재하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 양극 활물질은 복수 개의 양극 활물질 입자일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 제2 고체 고분자 전해질은 양극 활물질층 내에서 복수 개의 양극 활물질 입자를 분산상으로 포함하는 연속상의 형태로 존재할 수 있다. 다른 구체적인 예로, 상기 제2 고체 고분자 전해질은 양극 활물질층 내에서 복수 개의 양극 활물질 입자에 의해 형성된 공극 사이에서 복수 개의 양극 활물질 입자의 전부 또는 일부를 피복하고 있는 형태로 존재할 수 있다.
- [128] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 리튬과 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 리튬 금속 산화물일 수 있고, 구체적인 예로 상기 리튬 금속 산화물은 코발트, 망간, 니켈 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 리튬 금속 산화물일 수 있으며, 보다 구체적인 예로 상기 리튬 금속 산화물은 4V 급의 고전압을 나타낼 수 있는 $\text{LiCo}_a\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_2$ (M1 및 M2는 각각 독립적으로 Ni, Mn 또는 Al이 되, 서로 상이하고, $0.05 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.95$, $0 \leq c \leq 0.95$, $a+b+c=1$ 이다.)일 수 있다.
- [129] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물은 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 경우 전고체 전지가 고전압을 나타낼 수 있다.
- [130] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 양극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 50 중량% 내지 90 중량%, 55 중량% 내지 85 중량%, 또는 60 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 우수한 효과가 있다.
- [131] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질을 양극 활물질층에 결합시키기 위한 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [132] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 양극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 40 중량%, 10 중량% 내지 35 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 양극 활물질의 결합력이 우수한 효과가 있다.

- [133] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 고체 고분자 전해질은 바인더, 가소제 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 제2 고체 고분자 전해질은 바인더, 가소제 및 리튬염을 포함하는 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 양극 활물질과 혼합하여 양극 활물질층을 형성할 때, 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 것일 수 있다.
- [134] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 고체 고분자 전해질은 양극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 40 중량%, 10 중량% 내지 35 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 우수한 효과가 있다.
- [135] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 제2 고체 고분자 전해질은 물론, 양극 활물질을 양극 활물질층에서 서로 결합시키기 위한 것으로, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있다.
- [136] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 40 중량% 내지 80 중량%, 45 중량% 내지 75 중량%, 또는 50 중량% 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 제2 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 제2 고체 고분자 전해질 및 양극 활물질의 결합력이 우수한 효과가 있다.
- [137] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제는 이온전도성 가소제일 수 있고, 제2 고체 고분자 전해질에 있어서 리튬염을 위한 매트릭스로서 이온전도성을 나타내는 폴리에테르계 가소제일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 가소제는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디프로필에테르, 폴리에틸렌글리콜 디부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜 디메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 디부틸에테르 말단의 폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 공중합체 및 디부틸에테르 말단의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르일 수 있다.
- [138] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소제는 제2 고체 고분자 전해질 전구체

조성물의 전체 함량에 대하여, 15 중량% 내지 40 중량%, 20 중량% 내지 35 중량%, 또는 25 중량% 내지 35 중량%로 포함될 수 있고, 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 제2 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 제2 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.

- [139] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 제2 고체 고분자 전해질에 있어서 리튬 이온을 전달하기 위한 매개체로서, 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬헥사플루오로안티모네이트(LiSbF_6), 리튬헥사플루오로아세네이트(LiAsF_6), 리튬디플루오로메탄설포네이트($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), 과염소산리튬(LiClO_4), 리튬알루미늄네이트(LiAlO_2), 리튬테트라클로로알루미늄네이트(LiAlCl_4), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), 리튬 디플루오로(옥살레이토) 보레이트($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, LiFSI) 및 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiTFSI) 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiTFSI)일 수 있다.

- [140] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 전체 함량에 대하여, 1 중량% 내지 20 중량%, 3 중량% 내지 18 중량%, 또는 5 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 제2 고체 고분자 전해질 내에서도 동일한 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 제2 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 충분히 확보하여 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되는 효과가 있다.

- [141] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질층은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 도전재는 양극에 도전성을 더욱 향상시키기 위한 것으로, 천연 흑연, 인조 흑연 등과 같은 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등과 같은 카본 블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등과 같은 도전성 섬유; 탄소나노튜브, 그래핀 등과 같은 탄소계 도전재; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등과 같은 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등과 같은 도전성 휘스커; 산화티탄 등과 같은 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적인 예로 상기 도전재는 카본 블랙 및 탄소계 도전재를 동시에 포함하는 것일 수 있고, 이 때 상기 탄소계 도전재와 카본 블랙의 혼합비는 중량을 기준으로 1:5 내지 1:60인 것일 수 있으며, 이 경우 양극 내에 단거리 및 장거리 전자 경로를 효과적으로 형성할 수 있고, 단일 성분의 도전재를 사용하는 경우보다 저율 및 고율 방전 용량이 우수한 효과가 있다.

- [142] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도전재가 상기 양극 활물질층에 포함되는 경우, 상기 도전재는 양극 활물질층의 구성성분의 전체 함량에 대하여, 1 중량%

내지 15 중량%, 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 5 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충방전 용량 및 효율이 우수한 효과가 있다.

- [143] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 및 제2 고체 고분자 전해질을 포함하는 양극 활물질층은 전해질 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 전해질 첨가제는 양극 활물질층 내에서 복수 개의 양극 활물질 입자에 의해 형성된 공극 사이에 존재할 수 있다. 다른 구체적인 예로, 상기 전해질 첨가제는 상기 제2 고체 고분자 전해질 중에 분산되어 존재할 수 있고, 또는 상기 제2 고체 고분자 전해질에 의하여 형성된 3차원 망목 구조 내에 제2 고체 고분자 전해질과 상호 혼합된 형태로 존재할 수 있다.
- [144] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 제2 고체 고분자 전해질의 이온전도도를 더욱 향상시키기 위한 것으로, 고리형 카보네이트계 화합물, 고리형 황계 화합물 및 니트릴계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 본 발명에 따라, 전고체 전지용 양극이 양극 활물질층 내에 전해질 첨가제를 포함하는 경우, 전고체 전지에 있어서 더욱 우수한 충방전 용량 및 효율을 달성할 수 있는 효과가 있다.
- [145] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate, VC), 카테콜 카보네이트(Catechol Carbonate, CC), 플루오로 에틸렌 카보네이트(Fluoro Ethylene Carbonate, FEC), 또는 비닐 에틸렌 카보네이트(Vinyl Ethylene Carbonate, VEC)일 수 있고, 상기 고리형 황계 화합물은 프로판 설통(Propane Sultone, PS) 또는 글리콜 설파이트(Glycol Sulfite, GS)일 수 있으며, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(Succinonitrile, SN) 또는 아디포니트릴(Adiponitrile, AN)일 수 있다.
- [146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트, 또는 비닐 에틸렌 카보네이트일 수 있고, 이 경우 전고체 전지에 있어서 더욱 우수한 충방전 용량 및 효율을 달성할 수 있는 효과가 있다.
- [147] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질층에 포함되는 전해질 첨가제는 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 유래된 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 전해질 첨가제는 양극 활물질 및 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 양극 활물질층의 형성 시에는 포함되지 않고, 전고체 전지의 제조 후, 상기 고체 고분자 전해질에 포함된 전해질 첨가제가 상기 양극 활물질층에 함침되어 최종적으로 전고체 전지용 양극에 포함되는 것일 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질층 및 상기 제2 고체 고분자 전해질에 포함된 전해질 첨가제는 서로 동일한 것일 수 있다.
- [148] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 첨가제는 전해질 첨가제를 제외한 양극 활물질층의 구성성분의 전체 함량 100 중량부에 대하여, 0.01 중량부 내지 5 중량부, 0.01 중량부 내지 1 중량부, 또는 0.01 중량부 내지 0.1 중량부로 포함될

수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 고체 특성은 유지하면서도, 충방전 용량 및 효율을 향상시키는 효과가 있다.

[149] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지용 양극은 전고체 전지에 이용되는 양극이기 때문에, 용매 등과 같은 액체를 포함하지 않고, 포함하더라도 전고체 전지의 고체 특성을 유지하기 위해 극히 일부로 포함할 수 있다.

[150]

[151] 전고체 전지 및 이의 제조방법

[152] 본 발명에 따른 전고체 전지는 음극, 양극 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 고체 고분자 전해질을 포함하는 것일 수 있고, 여기서 상기 고체 고분자 전해질은 앞서 기재한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질일 수 있다.

[153] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지는 상기 고체 고분자 전해질을 포함함으로써, 전고체인 상태로 존재할 수 있고, 고체 고분자 전해질은 전고체 전지 내에서 전해질이면서, 음극과 양극을 분리하는 분리막의 역할을 동시에 수행할 수 있다.

[154] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 및 양극은 앞서 기재한 전고체 전지용 음극 및 양극일 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 전고체 전지는 상기 고체 고분자 전해질을 포함함으로써, 가소제를 포함하면서도 산화 전압 안정성의 저하를 방지하여 고전압 양극재를 이용한 양극을 이용하는 것이 가능하다.

[155] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지는 음극, 양극 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 고체 고분자 전해질을 포함하고, 상기 음극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 탄소계 재료이고, 상기 양극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며, 상기 양극 활물질은 $\text{LiCo}_a\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_2$ (M1 및 M2는 각각 독립적으로 Ni, Mn 또는 Al이 되, 서로 상이하고, $0.05 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.95$, $0 \leq c \leq 0.95$, $a+b+c=1$ 이다.)이고, 상기 고체 고분자 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 단위를 포함하는 가교성 중합체; 가소제 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우 전고체 전지의 사이클 수명과 용량 특성이 우수한 효과가 있다.

[156]

[157] 또한, 본 발명은 전고체 전지 제조방법을 제공한다.

[158] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지 제조방법은 음극을 준비하는 단계(S1); 상기 음극 상에, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 도포하는 단계(S2); 도포된 고체 고분자 전해질 전구체 조성물 상에 양극을 적층하는 단계(S3); 및 상기 양극이 적층된 전극 조립체를 열 경화시키는 단계(S4)를 포함하는 것일 수 있다.

[159] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극을 준비하는 단계(S1)는 음극 활물질,

- 제1 고체 고분자 전해질 및 용매를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 단계(S10); 및 집전체 상에, 상기 음극 슬러리를 도포하고, 건조하여 음극 활물질층을 형성하는 단계(S20)를 포함하여 실시될 수 있다.
- [160] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계는 음극 활물질층을 형성하기 위한 음극 슬러리를 제조하는 단계로서, 음극 활물질, 제1 고체 고분자 전해질 및 용매를 혼합하여 실시될 수 있다.
- [161] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질 및 제1 고체 고분자 전해질은 상기 전고체 전지용 음극에서 기재한 음극 활물질 및 제1 고체 고분자 전해질과 동일한 것일 수 있다. 여기서, 상기 제1 고체 고분자 전해질은 앞서 기재한 바와 같이 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 형태로서 음극 슬러리에 혼합될 수 있다.
- [162] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로필알코올, 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF), 아세톤, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 톨루엔, 디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기 용매일 수 있고, 구체적인 예로 N-메틸-2-피롤리돈일 수 있다.
- [163] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 슬러리의 제조 시, 음극 활물질의 로딩 밀도는 1.0 mg/cm² 내지 10.0 mg/cm² 일 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충분한 충방전 용량 및 효율을 확보할 수 있는 효과가 있다.
- [164] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계는 집전체 상에, 상기 (S10) 단계에서 제조된 음극 슬러리를 도포하고, 건조하여 음극 활물질층을 형성하는 단계로서, 전해질 첨가제를 포함하지 않는 전고체 전지용 예비 음극을 제조하는 단계일 수 있다. 여기서, 상기 집전체는 상기 전고체 전지용 음극에서 기재한 집전체와 동일한 것일 수 있다.
- [165] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체 상에, 음극 슬러리가 도포되고 건조되는 단계를 통해, 음극 활물질층이 형성됨과 동시에, 상기 (S10) 단계에서 음극 슬러리에 혼합된 제1 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 제1 고체 고분자 전해질이 형성될 수 있다.
- [166] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S2) 단계는 상기 (S1) 단계에서 준비된 음극, 구체적으로 상기 (S20) 단계에서 형성된 음극 활물질층 상에, 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 도포하는 단계이고, 상기 (S2) 단계에서 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 고체 고분자 전해질이 형성되는 것은 아닐 수 있다.
- [167] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물은 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물에서 기재한 것과 동일하게, 전해질 첨가제를 포함하는 것일 수 있고, 또한, 상기 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물은, 이후 실시되는 (S4) 단계에서 열 경화에 의한 가교제의 직접 가교 반응을

개시하기 위한 열 경화 개시제를 더 포함할 수 있다.

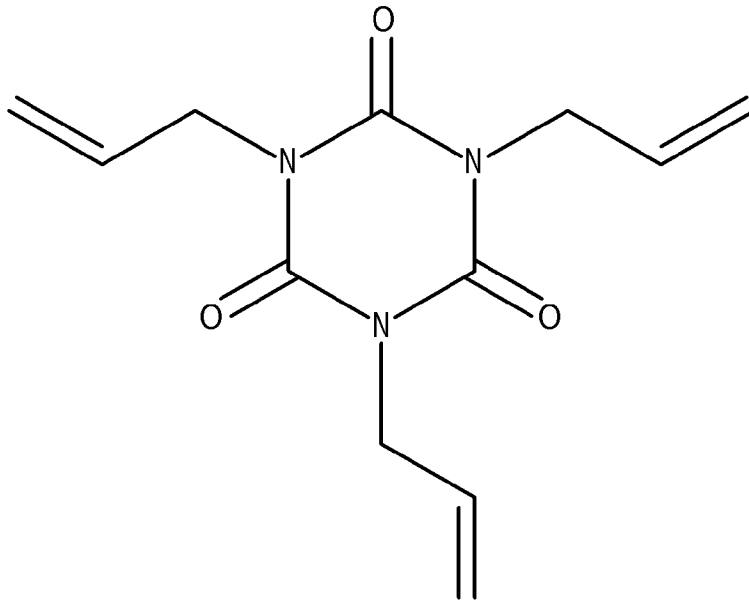
- [168] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열 경화 개시제는 가교제의 가교 가능한 관능기로부터 가교 반응을 개시하기 위한 라디칼을 제공할 수 있는 퍼옥시드계 개시제 또는 아조계 개시제일 수 있다. 구체적인 예로 상기 열 경화 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 디-*tert*-부틸 퍼옥시드, 디-*tert*-아밀 퍼옥시드, *a*-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, *a*-큐밀 퍼옥시네오헵타노에이트, *t*-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 디-(2-에틸헥실) 퍼옥시-디카보네이트, *t*-아밀 퍼옥시피발레이트, *t*-부틸 퍼옥시피발레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(2-에틸-헥사노일퍼옥시) 헥산, 디벤조일 퍼옥시드, *t*-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, *t*-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디-(*t*-아밀퍼옥시) 시클로헥산, 1,1-디-(*t*-부틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸 시클로헥산, 1,1-디-(*t*-부틸퍼옥시) 시클로헥산, *t*-부틸 퍼옥시아세테이트, *t*-부틸 퍼옥시벤조에이트, *t*-아밀 퍼옥시벤조에이트, 에틸 3,3-디-(*t*-아밀퍼옥시) 부티레이트 및 에틸 3,3-디-(*t*-부틸퍼옥시) 부티레이트 및 디큐밀 퍼옥시드 등의 퍼옥시드계 개시제; 또는 1,1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 디히드로클로라이드 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 아조계 개시제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 *t*-부틸 퍼옥시피발레이트(*t*-butyl peroxyvalate, *t*-BPP)일 수 있다.
- [169] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S3) 단계는 상기 (S2) 단계에서 도포된 고체 고분자 전해질 전구체 조성물 상에 양극을 적층하는 단계로서, 상기 (S3) 단계에 의해 '음극/고체 고분자 전해질 전구체 조성물/양극'의 적층 구조를 갖는 전극 조립체가 형성될 수 있다.
- [170] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 상기 (S1) 단계, 구체적으로 상기 (S10) 및 (S20) 단계와는 시간의 전후와 관계없이 개별적으로 제조된 양극일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극은 집전체 상에 양극 활물질층을 포함하는 양극 슬러리를 도포하고, 건조하여 양극 활물질층을 형성하여 제조된 것일 수 있다. 보다 구체적인 예로, 상기 양극은 양극 활물질, 제2 고체 고분자 전해질 및 용매를 혼합하여 양극 슬러리를 제조하는 단계(S100) 및 집전체 상에, 상기 양극 슬러리를 도포하고, 건조하여 양극 활물질층을 형성하는 단계(S200)로부터 제조된 것일 수 있다.
- [171] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S100) 단계는 양극 활물질층을 형성하기 위한 양극 슬러리를 제조하는 단계로서, 양극 활물질, 제2 고체 고분자 전해질 및 용매를 혼합하여 실시될 수 있다.
- [172] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 및 제2 고체 고분자 전해질은 상기 전고체 전지용 양극에서 기재한 양극 활물질 및 제2 고체 고분자 전해질과 동일한 것일 수 있다. 여기서, 상기 제2 고체 고분자 전해질은 앞서 기재한 바와 같이 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물의 형태로서 양극 슬러리에 혼합될

수 있다.

- [173] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로필알코올, 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF), 아세톤, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 톨루엔, 디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기 용매일 수 있고, 구체적인 예로 N-메틸-2-피롤리돈일 수 있다.
- [174] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 슬러리의 제조 시, 양극 활물질의 로딩 밀도는 1.0 mg/cm² 내지 10.0 mg/cm², 3.0 mg/cm² 내지 8.0 mg/cm², 또는 5.0 내지 6.0 mg/cm²일 수 있고, 이 범위 내에서 전고체 전지의 충분한 충방전 용량 및 효율을 확보할 수 있는 효과가 있다.
- [175] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S200) 단계는 집전체 상에, 상기 (S100) 단계에서 제조된 양극 슬러리를 도포하고, 건조하여 양극 활물질층을 형성하는 단계로서, 전해질 첨가제를 포함하지 않는 전고체 전지용 예비 양극을 제조하는 단계일 수 있다. 여기서, 상기 집전체는 상기 전고체 전지용 양극에서 기재한 집전체와 동일한 것일 수 있다.
- [176] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 집전체 상에, 양극 슬러리가 도포되고 건조되는 단계를 통해, 양극 활물질층이 형성됨과 동시에, 상기 (S100) 단계에서 양극 슬러리에 혼합된 제2 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 제2 고체 고분자 전해질이 형성될 수 있다.
- [177] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전고체 전지 제조방법은, 상기 (S4) 단계를 실시하기에 앞서, 상기 (S3) 단계에서 양극까지 적층이 완료된 '음극/고체 고분자 전해질 전구체 조성물/양극'의 적층 구조를 갖는 전극 조립체를 밀봉하는 단계(S3-1)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 이어서 실시될 (S4) 단계의 열 경화시킬 때, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물에 포함된 전해질 첨가제가 휘발되더라도 밀봉된 전극 조립체 내에 기상(gas phase)으로 잔류하게 되어 전고체 전지 내 전해질 첨가제의 함량을 일정하게 제어할 수 있는 효과가 있다.
- [178] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S3-1) 단계의 밀봉은 전극 조립체를 전고체 전지의 외장 케이스에 수납한 후, 외장 케이스를 밀봉하여 실시될 수 있고, 이 때 상기 외장 케이스는 원통형, 각형, 파우치형 등과 같이 전지의 사용 형태에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [179] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S4) 단계는 상기 양극이 적층된 전극 조립체를 열 경화시키는 단계로서, 이 때, 상기 고체 고분자 전해질 전구체 조성물이 열 경화에 의한 직접 가교 반응을 통하여 고체 고분자 전해질을 형성할 수 있다.
- [180] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S4) 단계의 열 경화는 50 °C 내지 150 °C, 60 °C 내지 140 °C, 70 °C 내지 130 °C, 80 °C 내지 120 °C, 또는 80 °C 내지 110 °C의 온도에서 실시될 수 있다.

- [181] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S4) 단계의 열 경화는 10분 내지 100분, 10분 내지 80분, 10분 내지 60분, 10분 내지 50분, 또는 20분 내지 40분의 시간 동안 실시될 수 있다.
- [182] 본 발명의 전고체 전지 제조방법에 따라서 전고체 전지를 제조하는 경우, 전고체 전지 전해질에 해당하는 고체 고분자 전해질과, 전고체 전지용 음극의 음극 활물질층 및/또는 전고체 전지용 양극의 양극 활물질층에 전해질 첨가제를 효과적으로 포함시키는 것이 가능하고, 음극과 양극 사이에서 고체 고분자 전해질을 직접 가교에 의해 형성함으로써, 음극 및 양극과, 고체 고분자 전해질 사이의 계면 저항을 낮출 수 있어, 전고체 전지의 균일한 성능을 확보함과 동시에, 충방전 용량 및 효율을 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [183]
- [184] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [185]
- [186] 실시예
- [187] 실시예 1
- [188] <고체 고분자 전해질 제조>
- [189] 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 5.9 중량%, 티올계 가교제로 펜타에리스리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트) 8.7 중량%, 가소제로 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether, PEGDME, 수평균 분자량 500 g/mol) 58.4 중량%, 리튬염으로 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 23.0 중량%, 열 경화 개시제로 t-부틸 퍼옥시피발레이트(t-butyl peroxyvalate, t-BPP) 0.3 중량% 및 전해질 첨가제로 플루오로 에틸렌 카보네이트(Fluoro Ethylene Carbonate, FEC) 3.7 중량%를 혼합하여 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 제조하였다.
- [190] 이 때, 화학식 1-1로 표시되는 화합물과 티올계 가교제의 몰비는 4:3이었고, 가소제와 화학식 1-1로 표시되는 화합물 및 티올계 가교제를 포함하는 가교제 조성물의 중량비는 8:2이었으며, 상기 전해질 첨가제는 상기 가교제 및 가소제의 전체 함량 100 중량부에 대하여, 5 중량부이었고, [EO]/[Li⁺] 비는 15이었다. [EO]/[Li⁺] 비는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물 내 리튬염의 함량을 나타내기 위한 것으로, 리튬 이온 대비 에틸렌 옥사이드의 반복단위 수에 대한 비율이다.
- [191] [화학식 1-1]

[192]



[193]

[194] <전고체 전지용 복합 음극 제조>

[195] 고분자 전해질 22 중량%, 인조 흑연 70 중량% 및 전도성 카본(super P) 8 중량%를, 2.4 ml NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 용해시키고, 10분 동안 교반하여 슬러리를 준비하였다. 다음으로, 제조된 슬러리를 구리 호일 위에 도포하고, 80 °C의 진공 오븐에서 24시간 건조시켜 복합 음극을 제조하였다.

[196] 여기서, 상기 고분자 전해질은 고분자 바인더인

폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 60.7 중량%, 가소제인 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether, PEGDME, 수평균 분자량 500 g/mol) 30.34 중량% 및 리튬염인 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 8.96 중량%의 혼합물이다.

[197]

[198] <전고체 전지용 복합 양극 제조>

[199] 고분자 전해질 22 중량%, 양극활물질인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 70 중량%, 전도성 카본(super P) 7.85 중량%, 탄소계 도전체인 탄소나노튜브 0.15 중량%를, 2.4 ml의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시키고 10분 동안 교반하여 슬러리를 준비하였다. 다음으로, 제조된 슬러리를 알루미늄 호일 위에 60 μm 두께로 도포하고, 120 °C의 온도에서 1시간 동안 건조시켜 양극을 제조하였다.

[200] 여기서, 상기 고분자 전해질은 고분자 바인더인

폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 60.7 중량%, 가소제인 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether, PEGDME, 수평균 분자량 500 g/mol) 30.34 중량% 및 리튬염인 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 8.96 중량%의 혼합물이다.

[201]

[202] <전고체 전지 제조>

[203] 상기에서 제조한 복합 음극 위에, 상기에서 제조한 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 도포하고, 그 위에 상기에서 제조한 복합 양극을 적층하여 전지를 구성하였다. 이후, 산소가 닿지 않도록 전지를 봉인(sealing)한 후, 90 °C의 온도로 30 분간 경화하여, 고체 고분자 전해질 전구체 조성물을 고체 고분자 전해질로 전환하여 전고체 전지를 제조하였다.

[204]

[205] 실시예 2

[206] 상기 실시예 1에서, 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 대신 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 을 동량 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[207]

[208] 실시예 3

[209] 상기 실시예 1에서, 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 대신 LiCoO_2 을 동량 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[210]

[211] 실시예 4

[212] 상기 실시예 1에서, 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 대신 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 을 동량 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[213]

[214] 실험예

[215] 실험예 1: 충방울에 따른 풀셀(Full Cell)의 충·방전 특성 평가(코인셀)

[216] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 충방울에 따른 충·방전 특성을 평가하기 위하여 아래와 같은 실험을 수행하였다. 이 때, 실시예 1에서 제조한 전고체 전지의 양극 용량 대비 음극의 용량의 비 (N/P ratio)는 1.02 이었고, 실시예 2에서 제조한 전고체 전지의 양극 용량 대비 음극의 용량의 비 (N/P ratio)는 1.09이었으며, 실시예 3에서 제조한 전고체 전지의 양극 용량 대비 음극의 용량의 비 (N/P ratio)는 1.05이었고, 실시예 4에서 제조한 전고체 전지의 양극 용량 대비 음극의 용량의 비 (N/P ratio)는 1.07이었다.

[217] 구체적으로, 전고체 전지의 율속 특성(rate capability)을 확인하기 위해 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C 및 0.1 C의 전류 밀도로 나누어 2회 또는 3회씩 충방전 사이클을 진행하였고, 각 전류 밀도 별 첫 사이클 방전 용량을 하기 표 1 및 2에 나타내었고, 충방전 사이클에서 각 전류 밀도에 따른 방전 용량을 도 1에 나타내었다.

[218] 또한, 전고체 전지의 충방전 속도에 따른 충방전 특성 곡선을 도 2에 나타내었다.

[219]

[220] [표1]

구분	0.1 C	0.2 C	0.5 C	1.0 C	2.0 C	0.1 C
	1 cycle	3 cycle	5 cycle	7 cycle	9 cycle	11 cycle
실시예 1	137.2 mAh/g	126.2 mAh/g	57.4 mAh/g	20.7 mAh/g	10.5 mAh/g	140.1 mAh/g
실시예 2	128.7 mAh/g	116.5 mAh/g	59.7 mAh/g	22.2 mAh/g	9.3 mAh/g	121.6 mAh/g
실시예 4	107.5 mAh/g	101.5 mAh/g	30.6 mAh/g	14.9 mAh/g	4.9 mAh/g	123.7 mAh/g

[221]

[222] [표2]

구분	0.1 C	0.2 C	0.5 C	1.0 C	2.0 C	0.2 C
	1 cycle	2 cycle	5 cycle	8 cycle	11 cycle	14 cycle
실시예 3	107.4 mAh/g	90.0 mAh/g	27.1 mAh/g	9.1 mAh/g	2.7 mAh/g	76.1 mAh/g

[223]

[224] 상기 표 1, 2 및 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조한 전고체 전지는 0.1 C에서의 첫 사이클 용량은 137.2 mAh/g을 나타내었고, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C에서 각각 126.2 mAh/g, 57.4 mAh/g, 20.7 mAh/g 및 10.5 mAh/g 용량을 나타내었다. 또한, 충방전 속도를 0.1 C로 되돌렸을 때, 140.1 mAh/g의 용량을 회복하였다.

[225] 또한, 실시예 2에서 제조한 전고체 전지는 0.1 C에서의 첫 사이클 용량은 128.7 mAh/g을 나타내었고, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C에서 각각 116.5 mAh/g, 59.7 mAh/g, 22.2 mAh/g 및 9.3 mAh/g 용량을 나타내었다. 또한, 충방전 속도를 0.1 C로 되돌렸을 때, 121.6 mAh/g의 용량을 회복하였다.

[226] 또한, 실시예 3에서 제조한 전고체 전지는 0.1 C에서의 첫 사이클 용량은 107.4 mAh/g을 나타내었고, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C에서 각각 90.0 mAh/g, 27.1 mAh/g, 9.1 mAh/g 및 2.7 mAh/g 용량을 나타내었다. 또한, 충방전 속도를 0.2 C로 되돌렸을 때, 76.1 mAh/g의 용량을 회복하였다.

[227] 또한, 실시예 4에서 제조한 전고체 전지는 0.1 C에서의 첫 사이클 용량은 107.5 mAh/g을 나타내었고, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C에서 각각 101.5 mAh/g, 30.6 mAh/g, 14.9 mAh/g 및 4.9 mAh/g 용량을 나타내었다. 또한, 충방전 속도를 0.1 C로 되돌렸을 때, 123.7 mAh/g의 용량을 회복하였다.

[228] 즉, 본 발명에 따른 전고체 전지는 고전압 양극재를 적용할 때, 충방전에 대한 우수한 전기화학적 가역성을 나타내면서, 이와 동시에 방전 용량을 확보할 수

있음을 확인할 수 있었다.

[229]

[230] **실험예 2: 율속에 따른 용량 유지율**

[231] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 율속에 따른 용량 유지율 특성을 평가하기 위하여 아래와 같은 실험을 수행하였다.

[232] 구체적으로, 전고체 전지의 용량 유지율(Capacity Retention)을 확인하기 위해 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C의 전류 밀도로 충방전 사이클을 진행하였고, 율속에 따른 용량 유지율은 0.1 C에서의 용량 대비 방전 속도를 증가하였을 때의 용량을 백분율 계산하여 표 3 및 도 3에 나타내었다.

[233]

[234] [표3]

구분	0.1 C	0.2 C	0.5 C	1.0 C	2.0 C
실시예 1	100.0 %	92.0 %	41.8 %	15.0 %	7.7 %
실시예 2	100.0 %	90.5 %	46.4 %	17.3 %	7.3 %
실시예 3	100.0 %	83.7 %	25.2 %	8.5 %	2.5 %
실시예 4	100.0 %	94.4 %	28.5 %	13.9 %	4.6 %

[235]

[236] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 전고체 전지는 고전압 양극재를 적용할 때, 0.2 C에서도 80 % 이상의 용량 유지율을 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[237]

[238] **실험예 3: 사이클 수명 특성 평가**

[239] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 전고체 전지의 사이클 수명 특성을 평가하기 위하여 아래와 같은 실험을 수행하였다.

[240] 구체적으로, 0.1 C로 한 사이클 포메이션 충방전을 진행하고 0.2 C로 100 사이클동안 충방전 테스트를 진행하면서 각 사이클 별로 방전 용량을 초기 사이클 대비 백분율로 환산한 용량 유지율(Capacity retention)로서 도 4에 나타내었다.

[241] 도 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 2에서 제조한 전고체 전지의 경우, 100 사이클 충방전 후에 약 80 % 수준의 용량 유지율을 나타내었고, 실시예 3에서 제조한 전고체 전지의 경우, 100 사이클 충방전 후에 약 60 % 수준의 용량 유지율을 나타내었으며, 실시예 4에서 제조한 전고체 전지의 경우, 100 사이클 충방전 후에 약 90 % 수준의 용량 유지율을 나타내었다.

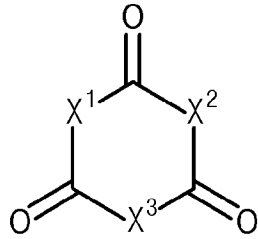
[242]

[243] 이와 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 전구체 조성물로부터 형성된 고체 고분자 전해질을 전고체 전지의 전해질로 이용하는

경우, 고전압 양극재의 적용이 가능하여 전고체 전지의 사이클 수명과 용량 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 가소제 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X¹은 -CR¹R²- 또는 -NR⁷-이고, X²는 -CR³R⁴- 또는 -NR⁸-이며, X³은 -CR⁵R⁶- 또는 -NR⁹-이되, X¹ 내지 X³ 중 적어도 1개 이상은 -NR⁷-, -NR⁸- 또는 -NR⁹-이며,

R¹ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 30의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 30의 알케닐기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
X¹은 -NR⁷-이고, X²는 -NR⁸-이며, X³은 -NR⁹-이고,
R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 30의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 30의 알케닐기인 고체 고분자 전해질 전구체 조성물.

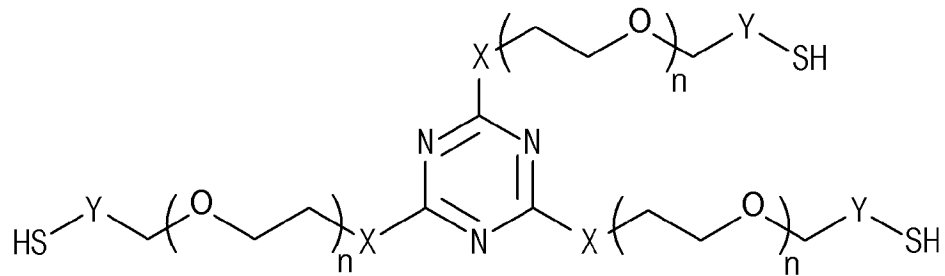
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
X¹은 -NR⁷-이고, X²는 -NR⁸-이며, X³은 -NR⁹-이고, R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 30의 알케닐기인 고체 고분자 전해질 전구체 조성물.

- [청구항 4] 제1항에 있어서,
티올계 가교제를 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물.

- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 티올계 가교제는 1,3-프로판디티올, 2,3-부탄디티올, 2-머캅토프로피온산, 3-머캅토프로피온산, 펜타에리스리톨

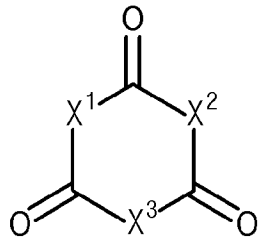
테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판
 트리스(3-메르캅토프로피오네이트) 및 2,2'-(에틸렌디옥시)디에탄티올로
 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 고체 고분자 전해질 전구체
 조성물.

- [청구항 6] 제4항에 있어서,
 상기 티올계 가교제는 하기 화학식 2로 표시되는 티올 화합물인 고체
 고분자 전해질 전구체 조성물:
 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 X는 각각 독립적으로 S 또는 NR¹⁰이고, R¹⁰은 수소 또는 탄소수 1 내지 7의
 알킬기이고, n은 각각 독립적으로 1 내지 12에서 선택된 정수이며, Y는
 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬렌기이다.

- [청구항 7] 제4항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 티올계 가교제는 몰비가 10:1
 내지 1:10인 고체 고분자 전해질 전구체 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 가소제는 폴리에테르계 가소제인 것인 고체 고분자 전해질 전구체
 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 전해질 첨가제를 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 전해질 첨가제는 고리형 카보네이트계 화합물, 고리형 황계 화합물
 및 니트릴계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 고체
 고분자 전해질 전구체 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 경화성 개시제를 포함하는 고체 고분자 전해질 전구체 조성물.
- [청구항 12] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 단위를 포함하는 가교성 중합체;
 가소제 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질:
 [화학식 1]



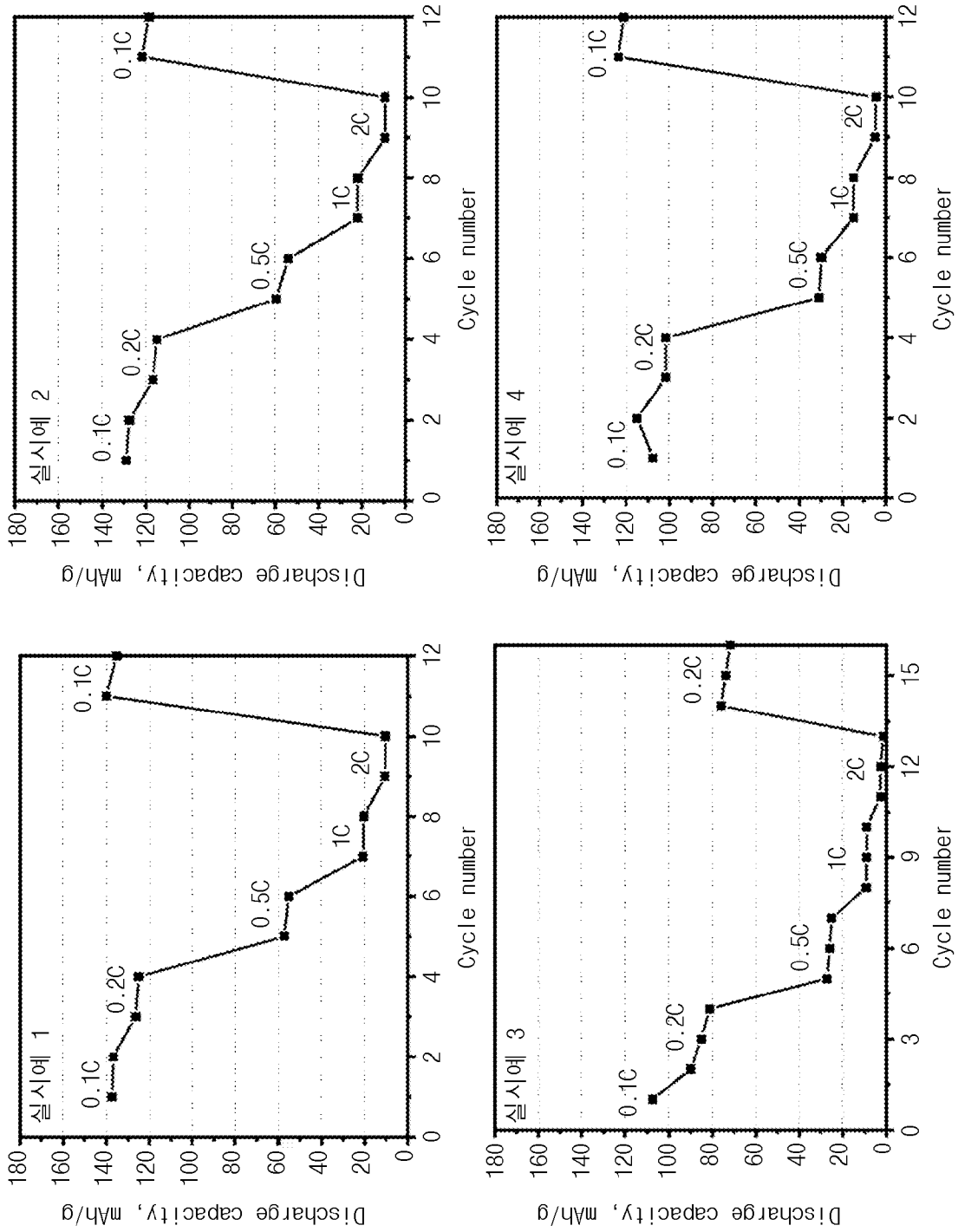
상기 화학식 1에서,

X^1 은 $-CR^1R^2-$ 또는 $-NR^7-$ 이고, X^2 는 $-CR^3R^4-$ 또는 $-NR^8-$ 이며, X^3 은 $-CR^5R^6-$ 또는 $-NR^9-$ 이되, X^1 내지 X^3 중 적어도 1개 이상은 $-NR^7-$, $-NR^8-$ 또는 $-NR^9-$ 이며,

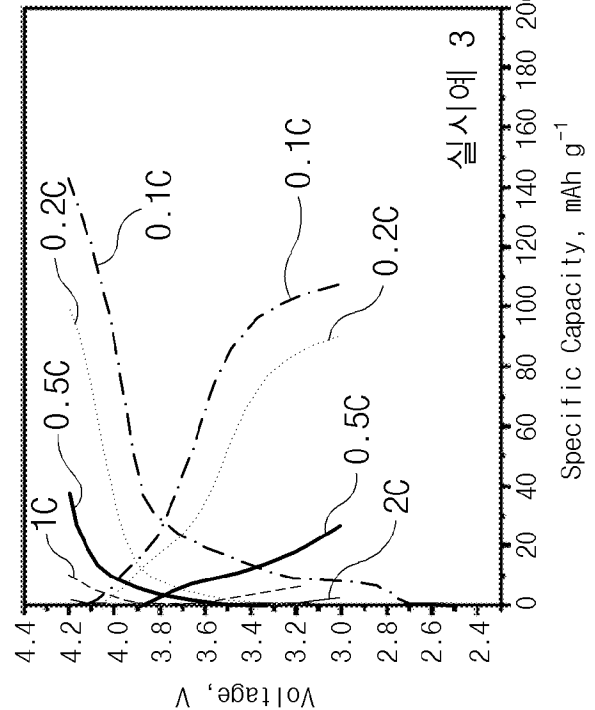
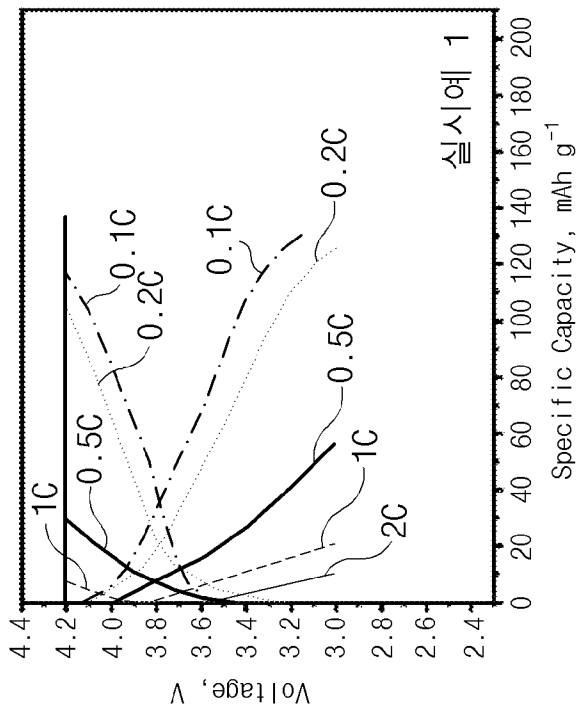
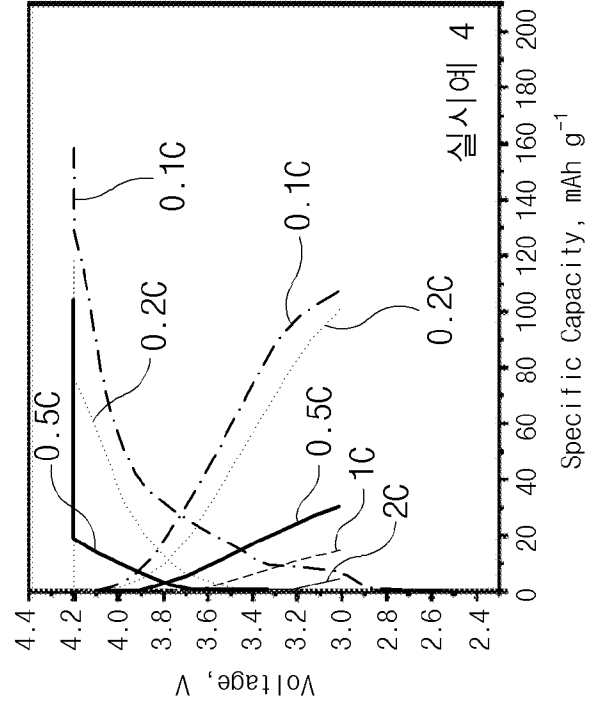
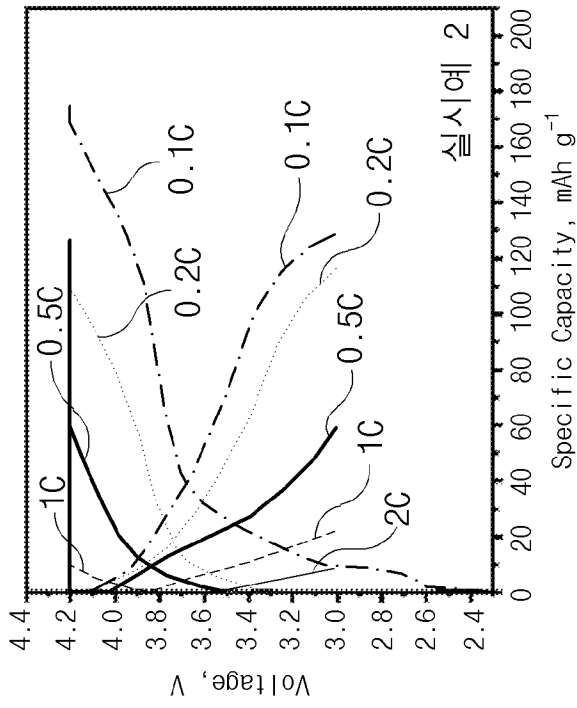
R^1 내지 R^9 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기 또는 고리 형성 원자 수 5 내지 30의 헤테로고리기이되, 적어도 1개 이상은 탄소수 2 내지 30의 알케닐기이다.

- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 가교성 중합체는 티올계 가교제 단위를 포함하는 것인 고체 고분자 전해질.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 가교성 중합체는 상기 가소제와 반-상호 침투 네트워크를 형성하고, 상기 리튬염은 상기 네트워크 상에 분산되어 있는 것인 고체 고분자 전해질.
- [청구항 15] 음극; 양극; 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 고체 고분자 전해질을 포함하고,
상기 고체 고분자 전해질은 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 고체 고분자 전해질을 포함하는 것인 전고체 전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함하고,
상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며,
상기 양극 활물질은 $LiCo_aM1_bM2_cO_2$ ($M1$ 및 $M2$ 는 각각 독립적으로 Ni, Mn 또는 Al이되, 서로 상이하고, $0.05 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.95$, $0 \leq c \leq 0.95$, $a+b+c=1$ 이다.)인 전고체 전지.

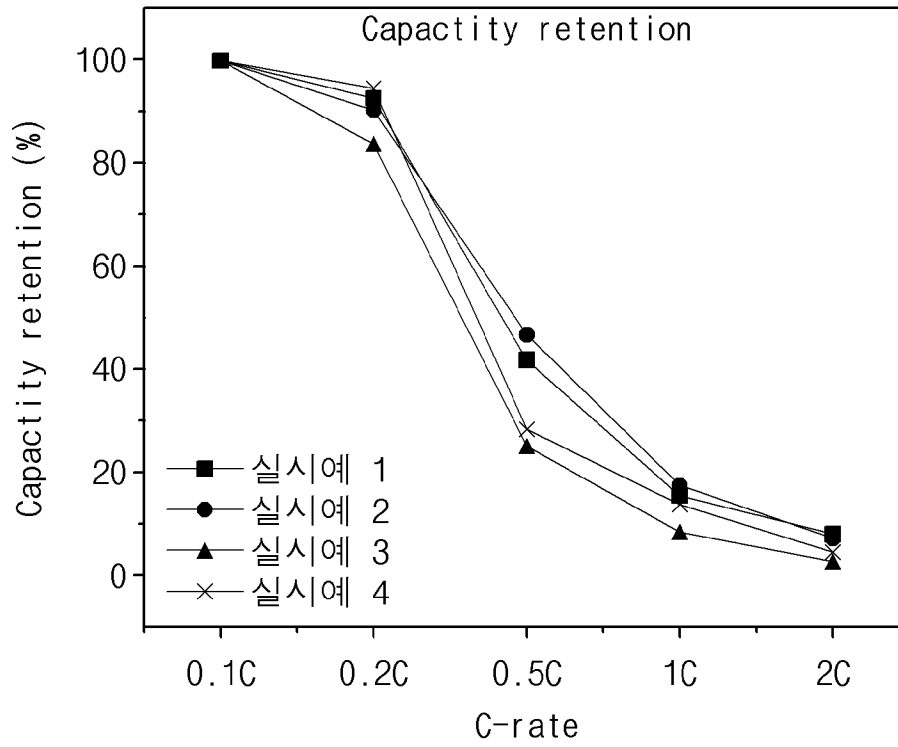
[도 1]



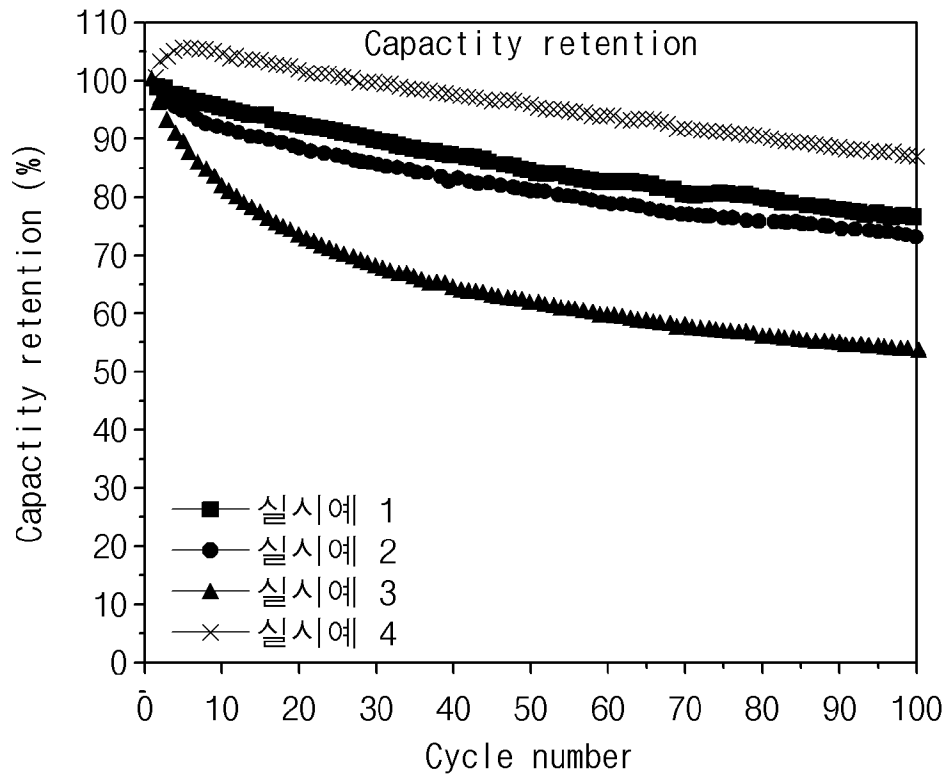
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009404**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 10/0565(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 10/052(2010.01)**

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(2010.01); C08K 5/00(2006.01); C08L 81/02(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01)

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), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 이소시아누레이트(isocyanurate), 티올(thiol), 가교(crosslink), 고체 전해질(solid electrolyte), 전고체 전지(solid-state battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2020-076024 A (TOKYO METROPOLITAN UNIV.) 21 May 2020 (2020-05-21) See claims 1-4; paragraphs [0011]-[0017]; and example 1.	1-5,7-9,12-15 6,10-11,16
Y	KR 10-1840335 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20 March 2018 (2018-03-20) See claims 1-8; and paragraphs [0037] and [0063].	6,11
Y	KR 10-2020-0055176 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 21 May 2020 (2020-05-21) See abstract; claims 1-12; and paragraphs [0066]-[0069], [0080]-[0085], [0095]-[0096], [0103] and [0108].	10,16
Y	KR 10-1826496 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 07 February 2018 (2018-02-07) See claims 6-11; and paragraphs [0043], [0093]-[0094] and [0110].	1-16

 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

26 October 2021

Date of mailing of the international search report

26 October 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009404

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0074952 A (HONAM PETROCHEMICAL CORPORATION et al.) 06 July 2012 (2012-07-06) See claims 1-12; and paragraph [0037].	1-16
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/009404

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-076024	A	21 May 2020	None			
KR	10-1840335	B1	20 March 2018	None			
KR	10-2020-0055176	A	21 May 2020	KR	10-2213383	B1	08 February 2021
KR	10-1826496	B1	07 February 2018	None			
KR	10-2012-0074952	A	06 July 2012	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0565(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 10/052(2010.01);		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0565(2010.01); C08K 5/00(2006.01); C08L 81/02(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01) 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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 이소시아누레이트(isocyanurate), 티올(thiol), 가교(crosslink), 고체 전해질(solid electrolyte), 전고체 전지(solid-state battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2020-076024 A (TOKYO METROPOLITAN UNIV.) 2020.05.21 청구항 1-4; [0011]-[0017]; 실시예 1	1-5,7-9,12-15
Y		6,10-11,16
Y	KR 10-1840335 B1 (한국화학연구원) 2018.03.20 청구항 1-8; 단락 [0037], [0063]	6,11
Y	KR 10-2020-0055176 A (한국화학연구원) 2020.05.21 요약; 청구항 1-12; 단락 [0066]-[0069], [0080]-[0085], [0095]-[0096], [0103], [0108]	10,16
Y	KR 10-1826496 B1 (한국화학연구원) 2018.02.07 청구항 6-11; 단락 [0043], [0093]-[0094], [0110]	1-16
Y	KR 10-2012-0074952 A (호남석유화학 주식회사 등) 2012.07.06 청구항 1-12; 단락 [0037]	1-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월26일(26.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월26일(26.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2020-076024 A	2020/05/21	없음	
KR 10-1840335 B1	2018/03/20	없음	
KR 10-2020-0055176 A	2020/05/21	KR 10-2213383 B1	2021/02/08
KR 10-1826496 B1	2018/02/07	없음	
KR 10-2012-0074952 A	2012/07/06	없음	