



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월26일
(11) 등록번호 10-1669215
(24) 등록일자 2016년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0564 (2010.01) C08J 5/22 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0093297
(22) 출원일자 2010년09월27일
심사청구일자 2015년03월13일
(65) 공개번호 10-2012-0031738
(43) 공개일자 2012년04월04일
(56) 선행기술조사문헌
US20090272934 A1
US20090065730 A1

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
이정희
경기도 성남시 분당구 양현로94번길 29, 603동 102호 (이매동, 이매촌)
임승재
서울특별시 송파구 올림픽로 99, 139동 2101호 (잠실동, 잠실엘스)
박상호
경기도 용인시 기흥구 연원로 5 105동 1102호 (마북동, 연원마을LG아파트)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

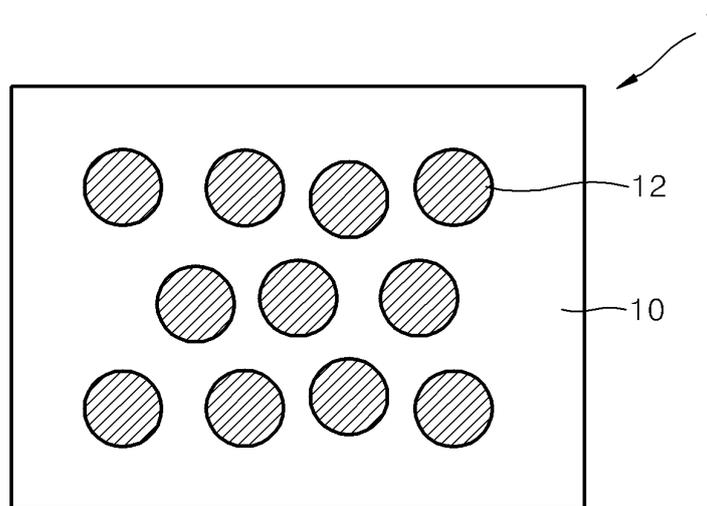
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 전지용 전해질막, 이를 이용한 리튬 전지 및 그 제조방법

(57) 요약

아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework:MOF)를 포함하며, 상기 금속-유기 골격 구조체는 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함하는 리튬 전지용 전해질막을 개시한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework: MOF)를 포함하며,

상기 금속-유기 골격 구조체는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성되고 기공의 평균직경이 0.5 내지 10nm인 다공성 결정성 화합물이고,

상기 금속 이온은 Zn^{2+} , Ti^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 유기 리간드는 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 금속-유기 골격 구조체는 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함하는 리튬 전지용 전해질막.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격 구조체는 상기 액체 전해질을 기공 내부에 포함하는 리튬 전지용 전해질막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기공의 평균 직경은 0.5 내지 3nm인 리튬 전지용 전해질막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머는 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메트아크릴레이트(PEGDMA), 폴리(프로필렌글리콜)디메트아크릴레이트(PPGDMA), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane diacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디메트아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane dimethacrylate), 폴리에스테르 디아크릴레이트(polyester diacrylate), 폴리에스테르 디메트아크릴레이트(polyester dimethacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 트리아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane triacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 트리메트아크릴레이트 (poly(ethyleneglycol)urethane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 에톡시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 프로폭시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 글리세릴 트리아크릴레이트(glyceryl triacrylate), 글리세릴 트리메트아크릴레이트(glyceryl trimethacrylate), 테트라메틸올프로판 테트라아크릴레이트(tetramethylolpropane tetraacrylate) 또는 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(di(trimethylolpropane) tetraacrylate)를 포함하는 리튬 전지용 전해질막.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 리튬 전지용 전해질막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 비수계 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 1-불화에틸렌카보네이트, 술폴란, 1, 3-디옥산, 및 감마 부티로락톤으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 리튬 전지용 전해질막.

청구항 10

양극; 음극; 및 전해질을 포함하고,

상기 전해질은, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)를 포함하며,

상기 금속-유기 골격 구조체는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성되고 기공의 평균직경이 0.5 내지 10nm인 다공성 결정성 화합물이고,

상기 금속 이온은 Zn^{2+} , Ti^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 유기 리간드는 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 금속-유기 골격 구조체는 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함하는 전해질막인 리튬 전지.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속-유기 골격 구조체는 상기 액체 전해질을 기공 내부에 포함하는 리튬 전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 기공의 평균 직경은 0.5 내지 3nm인 리튬 전지.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머는 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메트아크릴레이트(PEGDMA), 폴리(프로필렌글리콜)디메트아크릴레이트(PPGDMA), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane diacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디메트아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane dimethacrylate), 폴리에스테르 디아

크릴레이트(polyester diacrylate), 폴리에스테르 디메트아크릴레이트(polyester dimethacrylate), 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane triacrylate), 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리메트아크릴레이트 (poly(ethyleneglycol)urethane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 에톡시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 프로폭시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 글리세릴 트리아크릴레이트(glyceryl triacrylate), 글리세릴 트리메트아크릴레이트(glyceryl trimethacrylate), 테트라메틸올프로판 테트라아크릴레이트(tetramethylolpropane tetraacrylate) 또는 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(di(trimethylolpropane) tetraacrylate)를 포함하는 리튬 전지.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework:MOF)를 준비하는 단계;

상기 금속-유기 골격 구조체, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 기재상에 코팅하는 단계;

상기 코팅을 가열 또는 활성선을 조사하고 중합하여 막을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 막에 리튬염 및 비수계 유기용매를 함침하는 단계;

를 포함하는 제1항에 따른 리튬 전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머는

폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메트아크릴레이트(PEGDMA), 폴리(프로필렌글리콜)디메트아크릴레이트(PPGDMA), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane diacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디메트아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane dimethacrylate), 폴리에스테르 디아크릴레이트(polyester diacrylate), 폴리에스테르 디메트아크릴레이트(polyester dimethacrylate), 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane triacrylate), 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리메트아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 에톡시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 프로폭시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 글리세릴 트리아크릴레이트(glyceryl triacrylate), 글리세릴 트리메트아크릴레이트(glyceryl trimethacrylate), 테트라메틸올프로판 테트라아크릴레이트(tetramethylolpropane tetraacrylate) 또는 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(di(trimethylolpropane) tetraacrylate)를 포함하는 리튬 전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 금속-유기 골격 구조체 및 상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중량비는 1: 0.5 내지 1: 1인 리튬 전지용 전해질막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 전지용 전해질막, 이를 이용한 리튬 전지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이온 전도도가 우수하고, 구조적 안정성이 높은 리튬 전지용 전해질막, 이를 이용한 리튬 전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하다.

[0003] 리튬 이차 전지는 전해액의 종류에 따라 액체 전해질 전지와 고분자 전해질 전지로 분류할 수 있다. 일반적으로는, 액체 전해질을 사용하는 전지를 리튬 이온 전지라 하고, 고분자 전해질을 사용하는 전지를 리튬 폴리머 전지라고 한다.

[0004] 리튬 이온 전지는 액체 전해질에 포함된 유기 용매에 의해 발화 또는 발열이 일어나 폭발되는 등 안전성에 있어 문제가 있어 고체 전해질의 사용에 대한 요구가 증가되고 있다.

[0005] 그러나, 고분자 전해질을 사용하는 경우 리튬 이온 전도도가 10^{-5} S/cm 이하로 너무 낮아 실제 리튬 이온 전지에 적용하기 어렵다.

[0006] 한편, 고분자 겔에 액체 전해질을 함침시켜 사용할 경우 리튬 이온 전도도는 약 10^{-3} /cm 정도이나, 구조적 안정성을 향상시키기 위해 경화도를 증가시킬 경우 리튬 이온 전도도가 10 내지 100배 정도 감소되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 측면은 새로운 리튬 전지용 전해질막을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 측면은 상기 리튬 전지용 전해질막을 이용한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은 상기 리튬 전지용 전해질막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따라, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework:MOF)를 포함하며, 상기 금속-유기 골격 구조체는 다공성 결정성 화합물이고, 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함하는 리튬 전지용 전해질막이 제공된다.

[0011] 상기 금속-유기 골격 구조체는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성된 다공성 결정성 화합물일 수 있다.

[0012] 상기 금속-유기 골격 구조체는 상기 액체 전해질을 기공 내부에 포함할 수 있다.

[0013] 상기 기공의 평균 직경은 0.5 내지 3nm일 수 있다.

[0014] 다른 측면에 따라, 양극; 음극 및 전해질을 포함하고, 상기 전해질은 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework:MOF)를 포함하며, 상기 금속-유기 골격 구조체는 다공성 결정성 화합물이고, 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함하는 전해질막인 리튬 전지가 제공된다.

[0015] 상기 금속-유기 골격 구조체는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성된 다공성 결정성 화합물일 수 있다.

[0016] 다른 측면에 따라, 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)를 준비하는 단계;

- [0017] 상기 금속-유기 골격 구조체, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- [0018] 상기 혼합물을 기재상에 코팅하는 단계;
- [0019] 상기 코팅을 가열 또는 활성선을 조사하고 중합하여 막을 형성하는 단계; 및
- [0020] 상기 형성된 막에 리튬염 및 비수계 유기용매를 함침하는 단계;
- [0021] 를 포함하는 리튬 전지용 전해질막의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 전지용 전해질막은 리튬 이온 전도도가 우수함과 동시에 구조적 안정성이 높은 리튬 전지용 전해질막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 전지용 전해질막을 나타내는 모식도이다.
 도 2는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 리튬 전지용 전해질막 중의 금속-유기 골격 구조체가 유기 링커에 의해 화학 결합되어 있는 형태를 나타내는 개략도이다.
 도 3은 도 2의 화학 결합의 구체적인 일 예를 나타낸다.
 도 4는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬 전지용 전해질막의 TGA 분석결과를 나타내는 그래프이다.
 도 5은 실시예 3, 5에 따른 리튬 전지용 전해질막의 TGA 분석결과를 나타내는 그래프이다.
 도 6은 실시예 5에 따른 리튬 전지용 전해질막의 리튬 이온 전도도를 나타내는 그래프이다.
 도 7은 비교예 1에 따른 리튬 전지용 전해질막의 리튬 이온 전도도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지용 전해질막에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0025] 일 측면으로서 리튬 전지용 전해질막은, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)를 포함할 수 있다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 전지용 전해질막을 나타내는 모식도이다.
- [0027] 리튬 전지용 전해질막(1)은 매트릭스(10) 및 금속-유기 골격 구조체(12)를 포함하는 형태로 되어 있다.
- [0028] 매트릭스(10)는 열 중합 또는 자외선과 같은 활성선의 조사로 형성될 수 있다.
- [0029] 매트릭스(10)는 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어져 있는데, 상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머는 디(메트)아크릴레이트계, 트리(메트)아크릴레이트계, 테트라(메트)아크릴레이트계를 포함할 수 있다.
- [0030] 디(메트)아크릴레이트계로서는, 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메트아크릴레이트(PEGDMA), 폴리(프로필렌글리콜)디메트아크릴레이트(PPGDMA), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane diacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디메트아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane dimethacrylate), 폴리에스테르 디아크릴레이트(polyester diacrylate), 폴리에스테르 디메트아크릴레이트(polyester dimethacrylate) 등을 들 수 있고, 상기 트리(메트)아크릴레이트계로서는, 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 트리아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane triacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 트리메트아크릴레이트 (poly(ethyleneglycol)urethane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 에톡시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 프로폭시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

(trimethylolpropane triacrylate), 글리세릴 트리아크릴레이트(glyceryl triacrylate), 글리세릴 트리메트아크릴레이트(glyceryl trimethacrylate) 등을 들 수 있고, 테트라(메트)아크릴레이트계로서는 테트라메틸올프로판 테트라아크릴레이트(tetramethylolpropane tetraacrylate), 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(di(trimethylolpropane) tetraacrylate) 등을 들 수 있다.

[0031] 예를 들어, 상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머는 디(메트)아크릴레이트계일 수 있으며, 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메트아크릴레이트(PEGDMA), 또는 폴리(프로필렌글리콜)디메트아크릴레이트(PPGDMA)일 수 있다.

[0032] 매트릭스(10) 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(12)는 다공성 결정성 화합물이고, 금속-유기 골격 구조체(12)는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성될 수 있다.

[0033] 금속-유기 골격 구조체(12)를 형성하는 금속 이온은 배위결합 또는 공유결합을 하는데 유리한 금속 이온이면 사용할 수 있으나, 예를 들어, Zn^{2+} , Ti^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} 및 3가의 란타나이드족 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있거나 또는 상기 금속 이온을 포함하는 산소이온 브리지형 금속 클러스터 이온(oxo-centered metal cluster ion)을 포함할 수 있다.

[0034] 금속-유기 골격 구조체(12)의 구성성분으로 들어 있는 금속 이온 자체는 전기적으로 안정하여 리튬 충방전 시 산화 또는 환원반응에 참여하지 않아야 한다.

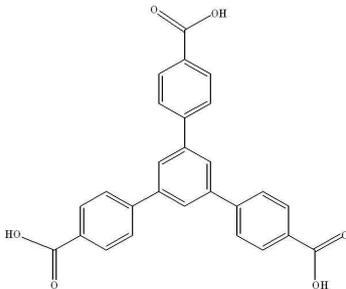
[0035] 상기 유기 리간드는 카르복실산 또는 이미다졸과 같이 배위, 이온 또는 공유 결합할 수 있는 기를 갖는 유기물이 가능하며, 안정한 금속-유기 골격 구조체를 형성하기 위해 배위, 이온 또는 공유 결합할 수 있는 자리가 2개 이상인 유기물, 즉 바이텐테이트, 트리텐테이트 등이 유리하다.

[0036] 예를 들어, 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 이미다졸계 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 방향족 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 예로는, 벤젠디카르복실산, 벤젠트리카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 비페닐디카르복실산, 트리페닐디카르복실산을 포함할 수 있다.

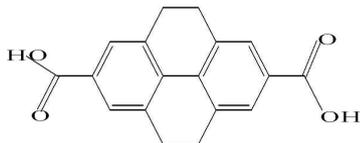
[0038] 또는 다음의 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0039] [화학식 1]



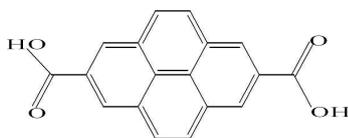
[0040]

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] [화학식 3]



[0044]

[0045] 금속-유기 골격 구조체(12)는 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함할 수 있다.

- [0046] 금속-유기 골격 구조체(12)는 상기 액체 전해질을 기공 내부에 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 기공의 평균 직경은 0.5 내지 10nm일 수 있고, 예를 들어 0.5 내지 5nm일 수 있고, 예를 들어 0.5 내지 3nm일 수 있다.
- [0048] 금속-유기 골격 구조체(12)를 포함하는 리튬 전지용 전해질막(1)은, 금속-유기 골격 구조체(12)의 기공의 평균 직경이 상기 범위 내인 경우, 액체 전해질에 포함된 리튬염의 리튬 이온 및 비수계 유기용매와, 금속-유기 골격 구조체의 금속간 상호작용을 통해 구조에 있어 안정화될 수 있다.
- [0049] 또한 전해질막(1)은 액체 전해질에 포함된 리튬염의 리튬 이온, 비수계 유기 용매 및 금속-유기 골격 구조체의 금속 간에 원자간 약한 결합을 하고 있으므로 금속-유기 골격 구조체의 결정 구조 내에서 용매화된 리튬 이온의 이동도 가능한바 리튬 이온 전도도에서 우수하다.
- [0050] 리튬염은 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 비수계 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 1-불화에틸렌카보네이트, 술폴란, 1, 3-디옥산, 및 감마 부티로락톤으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 리튬 전지용 전해질막(1)은 상기 아크릴계 모노머 또는 올리고머의 중합체가 매트릭스(10)를 이루는 고분자로 사용되어 매트릭스(10) 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)(12)의 고체입자와 함께 유연한 막으로 형성될 수 있다.
- [0053] 도 2는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 리튬 전지용 전해질막 중의 금속-유기 골격 구조체가 유기 링커에 의해 화학 결합되어 있는 형태를 나타내는 개략도이다.
- [0054] 도 2를 참조하면, 금속-유기 골격 구조체(12)가 유기 링커에 의해 서로 화학 결합(실선)되어 있는 형태로 되어 있다.
- [0055] 상기 유기 링커는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0056] [화학식 1]
- [0057] $\text{X}-[\text{Y}]_n-\text{X}$
- [0058] 상기 식에서, X는 아민기, 히드록실기, 또는 카르복실산기이고, Y는 CH_2 또는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 이고, n은 10 내지 100의 정수이다.
- [0059] 유기 링커는 2 이상의 금속-유기 골격 구조체(12)를 $-\text{[Y]}_n-$ 로 서로 연결할 수 있다.
- [0060] 도 3은 도 2의 화학 결합의 구체적인 일 예를 나타낸다.
- [0061] 도 3을 참조하면, 금속-유기 골격 구조체(12)는 금속-유기 골격 구조체(12)의 입자 표면에 $-\text{COOH}$ 의 관능기를 가지며, 유기 링커는 디아민계 화합물로 양 말단에 동일한 $-\text{NH}_2$ 의 관능기를 갖는다. 이들 두 관능기가 축합 반응을 하여 $-\text{CONH}-$ 의 아미드기를 형성함으로써 금속-유기 골격 구조체(12) 사이에 아미드기 형태의 화학 결합(실선)이 형성될 수 있다.
- [0062] 이와 같이, 금속-유기 골격 구조체(12) 간에 공유 결합으로 연결되어 있어 리튬 전지용 전해질막의 구조에 있어 안정성이 매우 높아진다.
- [0063] 한편, 상기와 같은 공유결합을 하기 위해 촉매가 사용될 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 3-디에틸-1-에틸-3-(아미노프로필)카르보디이미드 (EDC)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 다른 측면에 따르면, 리튬 전지는, 양극; 음극; 및 전해질을 포함하고, 상기 전해질은 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중합체로 이루어진 매트릭스, 및 상기 매트릭스 중에 분산되어 있는 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)를 포함하며, 상기 금속-유기 골격 구조체는 다공성 결정성 화합물이고, 리튬염 및 비수계 유기용매를 함유한 액체 전해질을 포함할 수 있다.

- [0066] 상기 금속-유기 골격 구조체는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성된 다공성 결정성 화합물일 수 있다.
- [0067] 상술한 바와 같은 리튬 전지용 전해질막을 포함하는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지는 리튬 이온 전도도가 우수함과 동시에 구조적 안정성이 높다.
- [0068] 상기 리튬 전지용 전해질막은 리튬 전지의 전해질 및 분리막을 대체할 수 있다.
- [0069] 상기 양극은 집전체 및 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 양극 활물질층은 리튬의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 제1화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 제1화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 들 수 있다:
- [0071] $Li_aA_{1-b}X_bD_2$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bBcD_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}M_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}M_2$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}M_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}M_2$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$; 티탄산 리튬.
- [0072] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; M은 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 양극 활물질층은 또한 바인더를 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 상기 집전체로는 Al, Cu을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질 및 바인더(선택적으로, 도전재도 포함됨)를 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이와 같은 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0077] 상기 음극은 음극 활물질층 및 집전체를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 음극 활물질로는 천연 흑연, 실리콘/탄소 복합체(SiO_x), 실리콘 금속, 실리콘 박막, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소재 또는 그래파이트를 사용할 수 있다. 상기 리튬 합금의 예로서, 티탄산 리튬을 들 수 있다. 상기 티탄산 리튬은, 결정 구조에 따라, 스피넬(spinel)형 티탄산 리튬, 아나타제(anatase)형 티탄산 리튬, 램스델라이트(ramsdellite)형 티탄산 리튬 등을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 음극 활물질은 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)으로 표시될 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 음극 활물질층 형성용 조성물에서 바인더 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 음극 활물질층 형성용 조성물에 선택적으로 포함될 수 있는 도전제는, 예를 들면, 카본 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 인조 흑연, 천연 흑연, 구리 분말, 니켈 분말, 알루미늄 분말은 분말 및 폴리페닐렌으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성할 수 있다.
- [0081] 리튬 전지는 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 아울러 상기 리튬 전지는 일차 전지 또는 이차 전지 모두에 사용 가능하다. 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0082] 다른 측면에 따르면, 리튬 전지용 전해질막의 제조방법은, 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)를 준비하는 단계;
- [0083] 상기 금속-유기 골격 구조체, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- [0084] 상기 혼합물을 기재상에 코팅하는 단계;
- [0085] 상기 코팅을 가열 또는 활성선을 조사하고 중합하여 막을 형성하는 단계; 및
- [0086] 상기 형성된 막에 리튬염 및 비수계 유기용매를 함침하는 단계;
- [0087] 를 포함할 수 있다.
- [0088] 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework)를 준비하는 단계는 제한되지 아니하나, 예를 들어, 금속염 및 유기 리간드와의 치환 반응으로 금속-유기 골격 구조체를 제조하는 방법이 알려져 있다. 이 제조방법은 주로 금속소스로서 아연 질산염 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$]을 사용하고, 리간드로서 디카르복실산 계열의 화합물을 사용하여 금속-유기 골격 구조체를 제조하는 것이다.
- [0089] 상기 금속-유기 골격 구조체의 입자의 평균 직경은 10nm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0090] 상기 금속-유기 골격 구조체, 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계는 예를 들어, 상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA) 또는 폴리에틸렌디메트아크릴레이트(PEGDMA)를 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 용매는 DMF, DEF, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 2-부톡시에탄올, 클로로벤젠, 클로로포름 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 리튬 전지용 전해질막을 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 상기 혼합물에 중합개시제를 더 포함할 수 있다.
- [0093] 중합개시제는 예를 들어 아조이소비스부티로니트릴, 과산화벤조일, 과산화아세틸 또는 과산화라우로일과 같은 열중합개시제, 및 에틸벤조인 에테르, 이소프로필벤조인 에테르, α -메틸벤조인 에틸에테르, 벤조인 페닐에테르, α -아실옥심 에스테르, α , α -디에톡시 아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤, 안트라퀴논, 2-안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필 티옥산톤, 클로로티옥산톤, 벤조페논, ρ -클로로벤조페논, 벤질 벤조에이트, 벤조일 벤조에이트 또는 미클러 케톤과 같은 광중합개시제 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 금속-유기 골격 구조체 및 상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중량비는 1:0.5 내지 1일 수

있다.

- [0095] 상기 금속-유기 골격 구조체 및 용매의 중량비는 1:0.5일 수 있다.
- [0096] 상기 금속-유기 골격 구조체 및 상기 아크릴레이트계 모노머 또는 올리고머의 중량비가 상기 범위 내에 있을 경우, 리튬 이온 전해질막이 용이하게 형성될 수 있고, 리튬 이온 전도도가 극대화될 수 있다.
- [0097] 상기 혼합물을 기재상에 코팅하는 단계는, 스프레이 코팅 또는 닥터 블레이드(doctor blade) 등의 코팅방법을 사용할 수 있으나, 예를 들어, 닥터 블레이드의 코팅방법을 사용할 수 있다.
- [0098] 상기 코팅을 가열 또는 활성화를 조사하고 중합하여 막을 형성하는 단계는 조사에 사용되는 광원으로서 예를 들어, UV, 전자선 및 X선 조사 등을 사용할 수 있다.
- [0099] 상기 열처리 온도는 100 내지 120℃일 수 있다.
- [0100] 리튬염 및 비수계 유기용매에 함침하기 전에 상기 형성된 막을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 막 형성시 사용된 용매가 금속-유기 골격 구조체 내부에 존재하게 되면 전해질 함침이 어렵기 때문이다.
- [0101] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] [실시예]
- [0103] **실시예 1: 금속-유기 골격 구조체(MOF-5 ($Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$))의 제조**
- [0104] 테레프탈산(5.065g, 30.5mmol) 및 트리에틸아민(8.5mL)을 400mL DMF에 용해시켜 유기 용액을 생성하였다. $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (16.99g, 77.4mmol)을 500mL DMF에 용해시켜 Zn염 용액을 생성하였다. 상기 Zn염 용액을 상기 유기 용액에 붓고, 2.5시간 동안 교반하여 침전물을 생성하였다. 생성된 침전물을 세정한 후, 250mL DMF에 하룻동안 침지하였다. 이후 다시 침전물을 세정한 후 350mL CH_3Cl 에 침지하고, 7일간 3회에 걸쳐 용매를 교체하였다. 이후 진공상태에서 120℃에서 6시간 동안 상기 용매를 건조하여 금속-유기 골격 구조체(MOF-5 ($Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$))를 제조하였다.
- [0105] **실시예 2: 금속-유기 골격 구조체 (MIL-78($Y(C_9H_3O_6)$))의 제조**
- [0106] $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (FW 346.98) 0.347g, 트리메스산(trimesic acid, FW 210.14) 0.21g 및 NaOH (FW 40) 0.08g을 H_2O (FW 18) 7.2g에 넣고 하룻동안 교반한 후 테플론 코팅 처리된 압력 용기(Teflon-coated pressure vessel)에 넣고 220℃에서 5일간 반응하였다. 상기 반응물을 세정한 후 건조하여 금속-유기 골격 구조체(MIL-78 ($Y(C_9H_3O_6)$))를 제조하였다.
- [0107] **실시예 3: 리튬 전지용 전해질막(MOF-5 막($Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$))의 제조**
- [0108] MOF-5과 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Mn:700)의 중량비를 1:1로 하고 클로로포름 용매(MOF-5:클로로포름의 중량비는 1:0.5) 중에 함께 혼합하였다. 이후 상기 혼합물을 테플론 지지기판 위에 닥터 블레이드(1mm)를 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅된 혼합물을 100℃ 내지 120℃에서 하룻동안 경화하여 필름막으로 제조하였다. 상기 필름막을 진공 하에 80℃에서 12시간 동안 건조하였다. 상기 건조막을 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(부피비 3:7)의 혼합용매 및 1.3M $LiPF_6$ 를 포함한 용액에 하루 정도 침지한 후 꺼내 실온 실압에서 하룻동안 건조하였다. 상기 리튬 전지용 전해질막의 두께는 약 500 μm 이었다.
- [0109] **실시예 4: 리튬 전지용 전해질막(MOF-5 막($Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$))의 제조**
- [0110] MOF-5과 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트의 중량비를 1:0.5로 한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 전지용 전해질막을 제조하였다. 상기 리튬 전지용 전해질막의 두께는 약 500 μm 이었다.
- [0111] **실시예 5: 리튬 전지용 전해질막(MIL-78 막($Y(C_9H_3O_6)$))의 제조**
- [0112] MIL-78과 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트의 중량비를 1:1로 한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 전지용 전해질막을 제조하였다. 상기 리튬 전지용 전해질막의 두께는 약 500 μm 이었다.

[0113] **실시예 6: 리튬 전지용 전해질막(MIL-78 막($Y(C_2H_3O_6)$))의 제조**

[0114] MIL-78과 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트의 중량비를 1:0.5로 한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 전지용 전해질막을 제조하였다. 상기 리튬 전지용 전해질막의 두께는 약 500 μ m이었다.

[0115] **비교예 1: 리튬 전지용 전해질막(폴리에틸렌 전해질막)의 제조**

[0116] 다공성 폴리에틸렌 필름 세퍼레이터(제조사: Celgard)를 진공 하에 80 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 상기 건조막을 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(부피비 3:7)의 혼합용매 및 1.3M LiPF₆를 포함한 용액에 하루 정도 침지한 후 꺼내 실온 실압에서 하룻동안 건조하였다. 이와 같이 얻어진 리튬 전지용 전해질막의 두께는 약 15 μ m이었다.

[0117] **열중량 분석(Thermogravimetric Analysis : TGA)**

[0118] 실시예 1, 2 및 비교예 1과, 실시예 3, 5의 열적 거동을 분석하기 위하여 열중량 분석을 TA Instrument사의 Thermogravimetric Analyzer (Model, TGA 2950)을 사용하여 수행하였다. 이를 위해 질소 분위기에서 50°C로 평형을 유지한 후, 2°C/min의 승온 속도 및 300mL/min의 공기 기류 하에 샘플의 중량변화를 측정하였다.

[0119] 실시예 1, 2의 샘플은 액체 전해질(에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(3:7 부피비)의 혼합용매에 1.3M LiPF₆가 포함된 것)에 12시간 침지한 후 실온 및 실압에서 하룻동안 건조한 후 분석하여 그 결과를 도 4에 나타내었고 실시예 3, 5의 샘플은 전해질 용액에 침지하지 않고 진공 건조 후 분석하여 도 5에 나타내었다.

[0120] 도 4를 참조하면, 비교예 1의 경우 약 80°C 미만에서 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(3:7 부피비)의 혼합용매 중 대부분의 디에틸 카보네이트 전해질 용매를 포함한 전해질 용매가 제거되었으나, 실시예 1, 2의 경우 약 80°C까지 구조 내에 전해질 용매가 유지되었고, 전해질 용매가 80°C 이상에서 서서히 제거되었다.

[0121] 또한, 비교예 1의 경우 약 200°C부터 폴리에틸렌 필름이 분해되기 시작하였으나, 실시예 1, 2의 경우 약 400°C부터 금속-유기 골격 구조체가 분해되기 시작하였다.

[0122] 따라서, 실시예 1, 2 는 비교예 1에 비해 용매 안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0123] 한편, 도 5를 참조하면, 실시예 3, 5의 경우 약 150°C에서 매트릭스 구조가 열분해되기 시작하였고, 열분해되는 시점의 성분이 경화된 고분자임을 알 수 있다.

[0124] **리튬 이온 전도도 측정결과**

[0125] 실시예 5 및 비교예 1의 MIL-78막 및 폴리에틸렌막을 25°C의 액체 전해질(에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(3:7 부피비)의 혼합용매에 1.3M LiPF₆가 포함된 것)에 10시간 침지한 후에 인상하여, MIL-78막 및 폴리에틸렌막 표면에 부착한 액체 전해질을 닦아 취한다. 이것을 금속 전극(SUS 제 10mmφ의 원주상)으로 협지함으로써 전기화학 셀을 구성하고, 해당 전기화학 셀의 전극 사이에 교류 전압을 인가하여 교류 임피던스법에 의해 측정된 복소수 임피던스의 콜-콜 플롯에 있어서의 실수 임피던스 절편, 해당 실시예 5 및 비교예 1의 MIL-78막 및 폴리에틸렌막의 두께, 및 해당 금속 전극의 면적으로부터 계산하여 리튬 이온 전도도를 구하였고, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0126] 한편, 측정 장치는 PAR Potentiostat 2273을 사용하였다.

[0127] 도 6 및 도 7을 참조하면, 실시예 5가 비교예 1에 비해 약 35배 정도 비저항이 증가함을 나타내는데, 이것은 통상 10~100배 정도 비저항 증가와 비교할 때 중간 정도의 리튬 이온 전도도를 나타내는 것이다. 그러나, 리튬 이온 전도도는 전해질막 제조 시 매트릭스 성분과 조성 변화로 성능 향상이 가능하며, 리튬 이온 전도도가 유지 또는 향상된 상태에서 구조 안정성이 높은 전해질막을 제조할 수 있다.

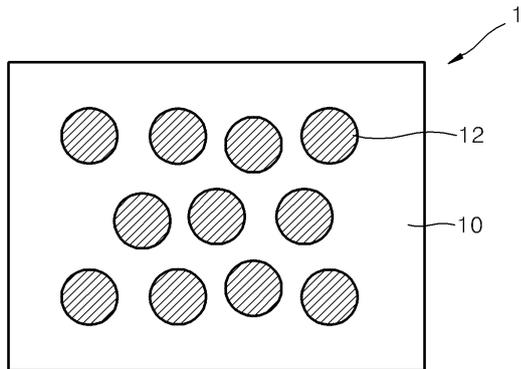
[0128] 이상을 통해 본 발명의 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

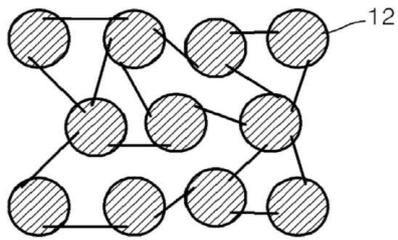
[0129] 1: 리튬 전지용 전해질막, 10: 매트릭스, 12: 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework:MOF)

도면

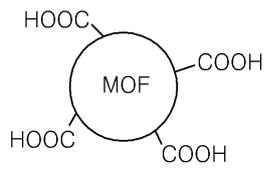
도면1



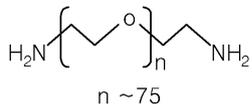
도면2



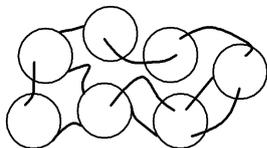
도면3



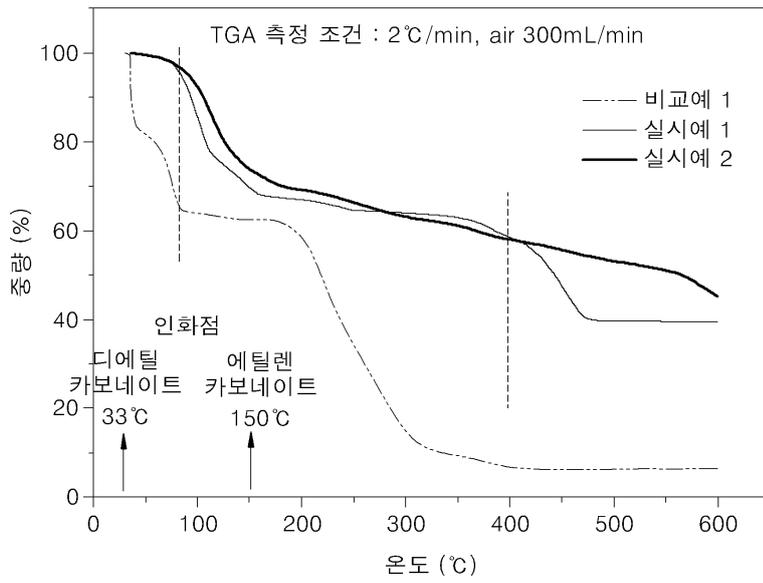
+



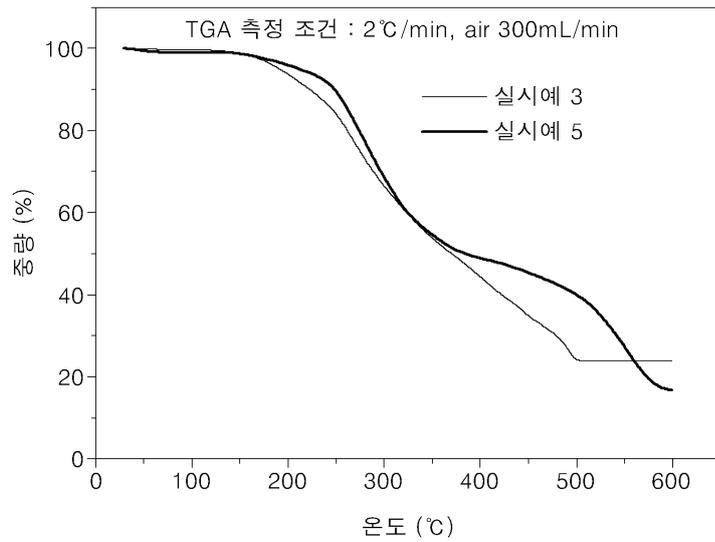
↓



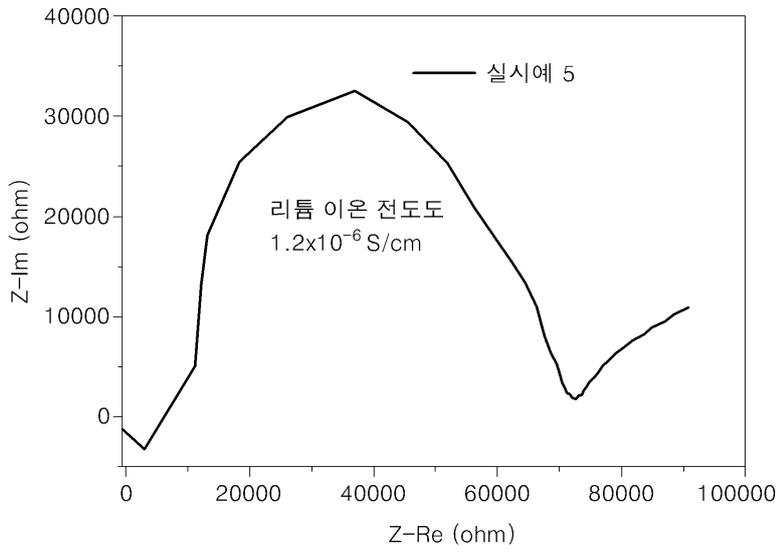
도면4



도면5



도면6



도면7

