



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일
(11) 등록번호 10-2163733
(24) 등록일자 2020년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0147989
(22) 출원일자 2013년11월29일
심사청구일자 2018년11월06일
(65) 공개번호 10-2015-0064763
(43) 공개일자 2015년06월12일
(56) 선행기술조사문헌
DE102011102438 A1*
JP4782903 B2*
KR100463189 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
이명진
서울 서초구 잠원로14길 54, 1동 1310호 (잠원동, 신화아파트)
최제원
경기도 수원시 영통구 봉영로 1540, 709동 1501호 (영통동, 살구마을아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

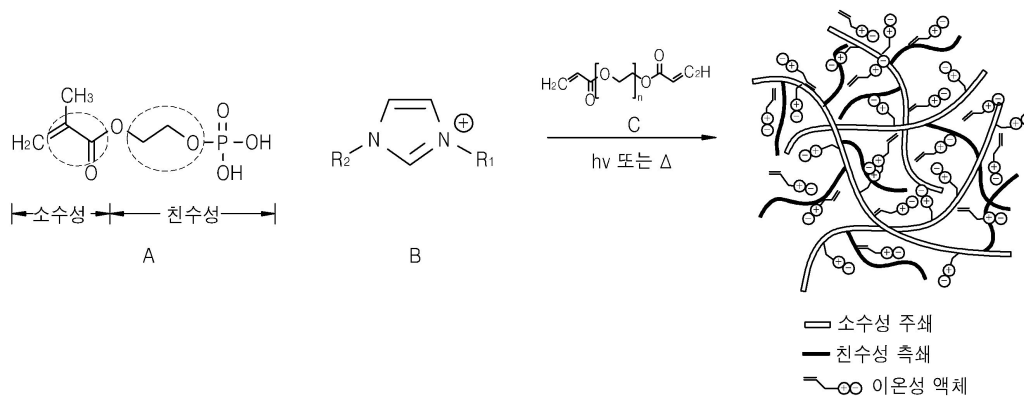
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지

(57) 요약

에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물; 및 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하는 리튬 전지용 고분자 전해질, 이를 포함한 리튬 전지, 상기 중합 반응 생성물을 포함한 고분자 및 이 고분자를 포함하는 리튬 전지용 음극 보호막이 제공된다.

대표도



(72) 발명자

김소연

경기 수원시 장안구 서부로 2067, 207동 1303호 (울전동, 삼성아파트)

박다혜

경기 화성시 동탄반송2길 25-9, 상가주택 201호 (반송동)

박정원

경기 용인시 기흥구 구교동로118번길 7, 103동 1201호 (마북동, 교동마을구성자이3차)

이용건

인천 연수구 컨벤시아대로42번길 77, 906동 2205호 (송도동, 더샵엑스포9단지아파트)

명세서

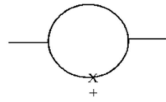
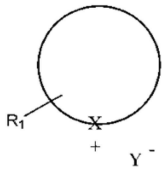
청구범위

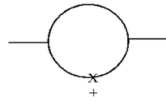
청구항 1

에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물; 및

상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하며, 상기 헤테로원자 함유 이온성 액체는 하기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체인 리튬 전지용 고분자 전해질:

[화학식 1]



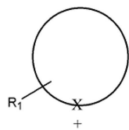
상기 화학식 1중, 는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C2-C30의 2원자 내지 31원자 고리를 의미하며, 비치환된 또는 치환된 탄소 고리, 비치환된 또는 치환된 아릴 고리 또는 비치환된 또는 치환된 헤테로아릴 고리이며,

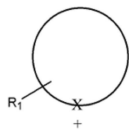
X는 -N(R₂)(R₃), -N(R₂), -P(R₂) 또는 -P(R₂)(R₃)이고,

R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

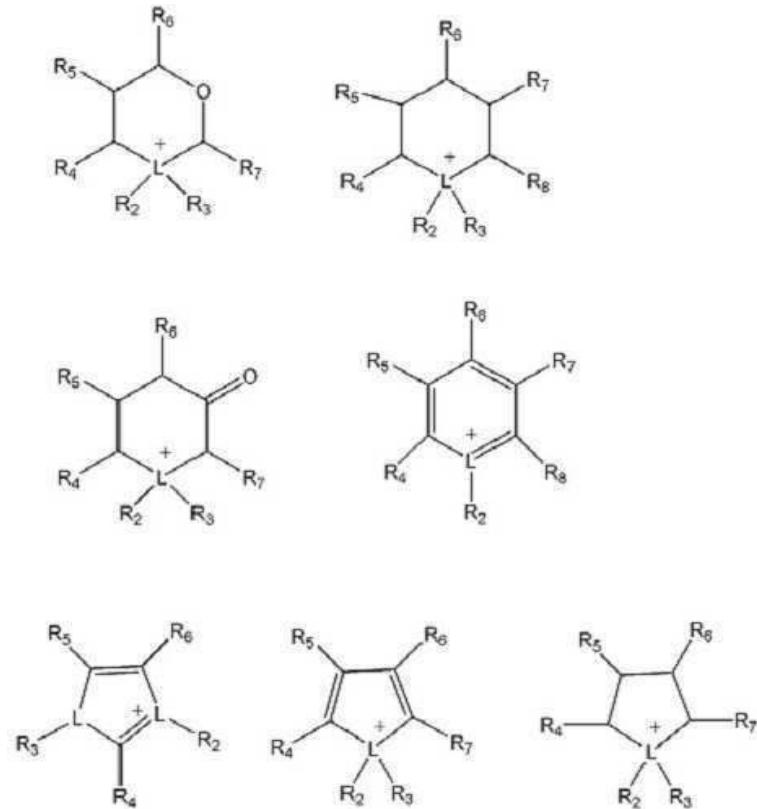
R₁은 중합 가능한 치환기를 나타내고,

Y는 음이온을 나타내고,



상기 화학식 1의 가 하기 화학식 2로 표시되는 양이온 중에서 선택된 하나이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2 중, L은 N 또는 P를 나타내며,

R₂는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고,

R₃ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이온 교환 가능한 작용기는 하이드록시기(-OH), 인산기(-OP(=O)(OH)₂), 술폰산기(-SO₃H), 포스포산기(-OP(=O)(OH)H) 및 카르복실산기(-COOH) 중에서 선택된 하나 이상인 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 유닛이 알킬렌 옥사이드 유닛인 리튬 전지용 고분자 전해질

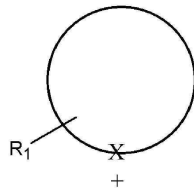
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 측쇄에 알킬렌 옥사이드 유닛을 갖는 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 6

삭제

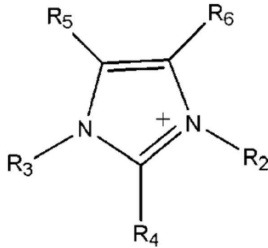
청구항 7



제1항에 있어서, 상기 전해질.

하기 화학식 2a로 표시되는 양이온인 리튬 전지용 고분자

[화학식 2a]



상기 화학식 2a 중, R₂는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고, R₃ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 R₄ 내지 R₈이 모두 수소이고, R₃가 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

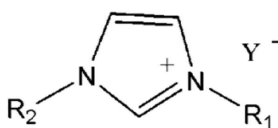
상기 화학식 1에서 Y⁻는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻ 및 (CF₃SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 적어도 하나인 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 헤테로원자 함유 이온성 액체가 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 리튬 전지용 고분자 전해질.

[화학식 3]



상기 화학식 3 중, R₁은 알릴기이고,

R₂는 비닐기 또는 알릴기이고,

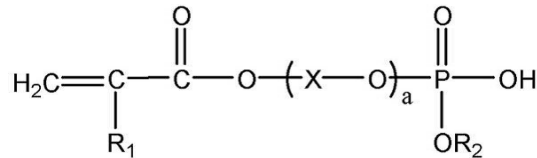
Y⁻는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻ 및 (CF₃SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 적어도 하나이다.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 또는 그 중합체인 리튬 전지용 고분자 전해질:

[화학식 4]



상기 화학식 4 중, X는 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬렌기이고,

a는 1 내지 10의 정수이고,

R₁은 수소 또는 C1-C20의 알킬기이고,

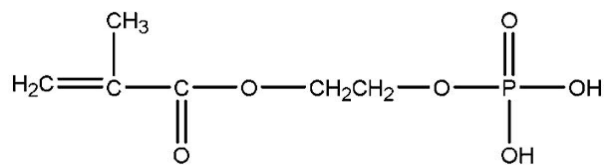
R₂는 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 및 비치환된 또는 치환된 C1-C20 하이드록시알킬아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 12

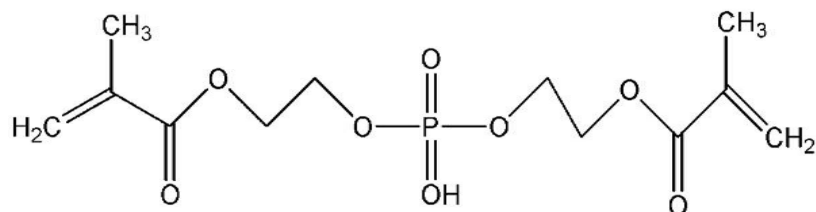
제1항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물인 리튬 전지용 고분자 전해질:

[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 13

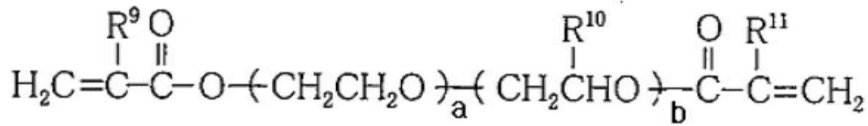
제1항에 있어서, 가교성 화합물을 더 포함하는 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 14

제13항에 있어서

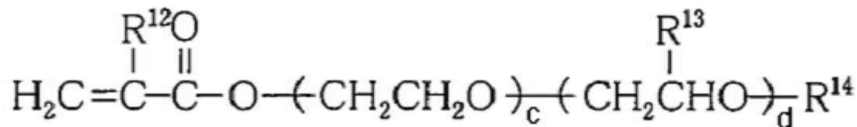
상기 가교성 화합물은 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물인 리튬 전지용 고분자 전해질:

[화학식 7]



상기 화학식 7 중 R₉ 내지 R₁₁은 서로 독립적으로 수소 원자, C1-C10의 알킬기, a는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, b는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, 단 a 및 b는 동시에 0인 경우는 제외되며,

[화학식 8]



상기 화학식 8 중 R₁₂ 내지 R₁₄은 서로 독립적으로 수소 원자, C1-C10의 알킬기, c는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, d는 0 또는 1 내지 10의 정수이고,

단 c 및 d는 동시에 0인 경우는 제외된다.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.02 내지 3몰의 리튬염을 더 포함하는 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 헤테로원자 함유 이온성 액체의 함량이 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.01 내지 1몰의 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 가교성 화합물의 함량이 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물과 헤테로원자 함유 이온성 액체의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.0001 내지 10 중량부인 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 18

제1항에 있어서, 세퍼레이터가 더 포함되는 리튬 전지용 고분자 전해질.

청구항 19

양극;

음극; 및

제1항, 제3항 내지 제5항, 제7항 내지 제18항 중 어느 한 항의 고분자 전해질을 포함하는 리튬 전지.

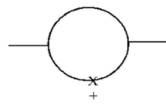
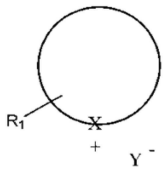
청구항 20

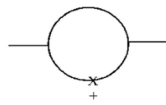
에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물; 및

상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하는 고분자이며,

상기 헤테로원자 함유 이온성 액체는 하기 화학식 1로 표시되는 이온성 액체인 고분자:

[화학식 1]



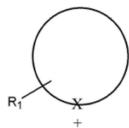
상기 화학식 1중,  는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C2-C30의 2원자 내지 31원자 고리를 의미하며, 비치환된 또는 치환된 탄소 고리, 비치환된 또는 치환된 아릴 고리 또는 비치환된 또는 치환된 헤테로아릴 고리이며,

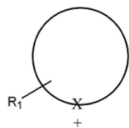
X는 $-N(R_2)(R_3)$, $-N(R_2)$, $-P(R_2)$ 또는 $-P(R_2)(R_3)$ 이고,

R_3 내지 R_8 은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

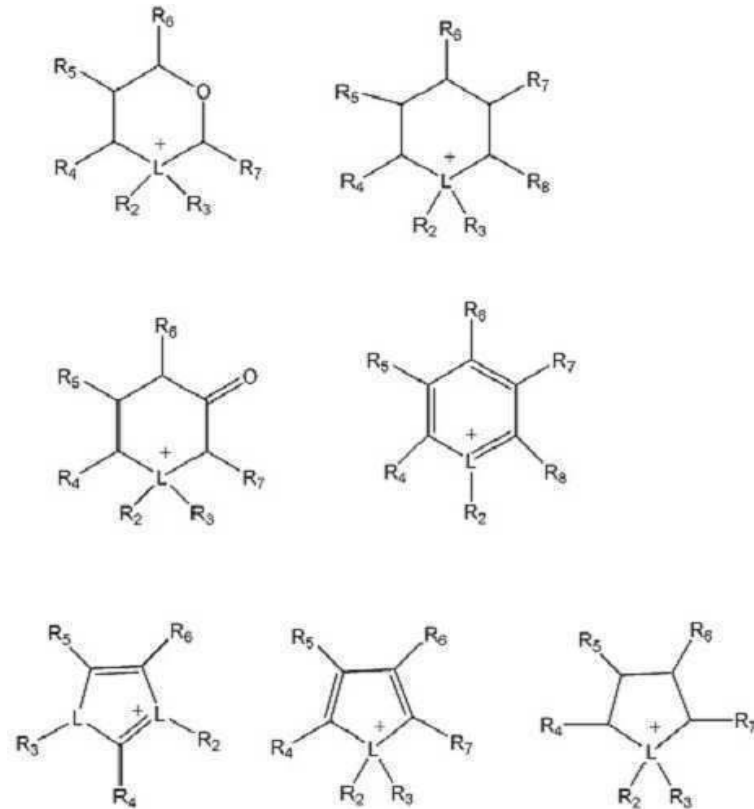
R_1 은 중합 가능한 치환기를 나타내고,

Y는 음이온을 나타내고,



상기 화학식 1의  가 하기 화학식 2로 표시되는 양이온 중에서 선택된 하나이며

[화학식 2]



상기 화학식 2 중, L은 N 또는 P를 나타내며,

R₂는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고,

R₃ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

청구항 21

삭제

청구항 22

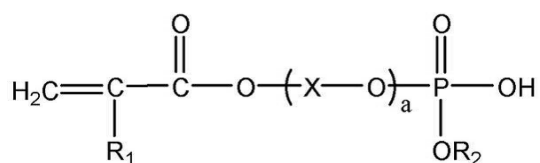
삭제

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 또는 그 중합체인 고분자:

[화학식 4]



상기 화학식 4 중, X는 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬렌기이고,

a는 1 내지 10의 정수이고,

R₁은 수소 또는 C1-C20의 알킬기이고,

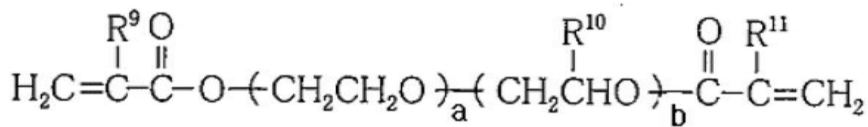
R₂는 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 및 비치환된 또는 치환된 C1-C20 하이드록시알킬아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 24

제20항에 있어서,

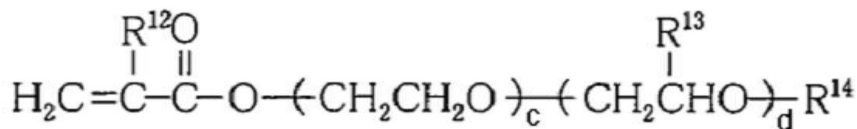
하기 화학식 7로 표시되는 화합물 및 화학식 8로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나의 가교성 화합물이 더 포함되는 고분자:

[화학식 7]



상기 화학식 7 중 R₉ 내지 R₁₁은 서로 독립적으로 수소 원자, C1-C10의 알킬기, a는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, b는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, 단 a 및 b는 동시에 0인 경우는 제외되며,

[화학식 8]



상기 화학식 8 중 R₁₂ 내지 R₁₄은 서로 독립적으로 수소 원자, C1-C10의 알킬기, c는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, d는 0 또는 1 내지 10의 정수이고,

단 c 및 d는 동시에 0인 경우는 제외된다.

청구항 25

제20항, 제23항 및 제24항 중 어느 한 항에 따른 고분자를 포함하는 리튬 전지용 음극 보호막.

발명의 설명

기술분야

[0001] 리튬 전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 전지의 전해질로는 고체의 전해질염을 비수계 용매에 용해한 전해질이나 이것을 고분자로 고체화한 고체 전해질 등이 사용되고 있다.

[0003] 액체 전해질은 비수전해액이 휘발하기 쉽고 인화성을 갖고 있고 누액이 발생될 우려가 있어 장기간의 신뢰성이 부족하다.

[0004] 이에 반하여 고체 전해질은 액체 전해질이 갖고 있는 결점이 개선되어 제조공정의 간략화를 꾀할 수 있고 박형

화, 소형화 및 경량화가 가능하다. 그러나 고체 전해질과 함께 사용되는 비수계 용매에 대한 전해질염의 용해성이 충분하지 않아 전해질염의 첨가량에 한계가 있어 전해질의 이온전도도 및 전지의 용량이 낮아질 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전해질염으로서 이온성 액체를 사용하는 방법이 제안되고 있다.

[0005] 그런데 이온성 액체는 액체이러서 액체 전해질이 갖고 있는 누액 등의 문제가 일어날 가능성이 있어 보다 높은 안전성에의 요망에 부응하기 위하여 이온성 액체를 고체화한 고체 전해질에 대한 개발 필요성이 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 신규 고분자, 이를 이용하여 이온성 액체를 고체화한 리튬 전지용 고분자 전해질, 신규 고분자를 포함한 리튬 전지용 음극 보호막 및 이를 포함하여 전기화학 안정성이 개선된 리튬 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 한 측면에 따라
- [0008] 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물; 및
- [0009] 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하는 리튬 전지용 고분자 전해질이 제공된다.
- [0010] 다른 측면에 따라
- [0011] 상술한 고분자 전해질을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.
- [0012] 또 다른 측면에 따라
- [0013] 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물; 및
- [0014] 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하는 고분자가 제공된다.
- [0015] 또 다른 측면에 따라 상술한 고분자를 포함하는 리튬 전지용 음극 보호막이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 일구현예에 따른 리튬 전지용 고분자 전해질은 높은 이온 전도도를 갖고 있고 물리적 및 화학적 안정성이 개선된다. 이러한 고분자 전해질을 이용하면 전기화학적 안정성이 향상된 리튬 전지를 제작할 수 있다.

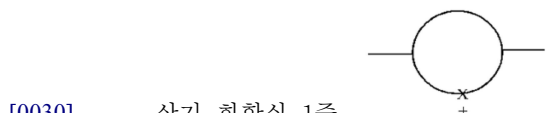
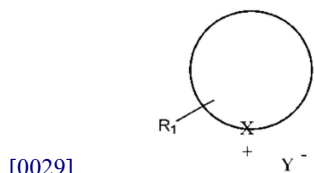
도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 에틸렌옥사이드 유닛이 리튬 전도에 기여하는 과정을 설명하기 위한 것이다.
- 도 2는 일구현예에 따른 고분자의 형성과정을 설명하는 도면이다.
- 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 고분자 및 이를 형성하기 위한 출발물질의 프로톤 핵자기공명(¹H-NMR) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 고분자 및 이를 형성하는데 사용되는 출발물질의 탄소 핵자기공명(¹³C-NMR) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 고분자 및 이를 형성하는데 사용되는 출발물질의 적외선(infrared: IR) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 고분자 전해질을 채용한 리튬 전지의 선형 주사 전압법(Linear Sweep Voltammetry: LSV) 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 일구현예에 따른 리튬 전지용 고분자 전해질 및 이를 이용한 리튬 전지에 대하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0019] 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물; 및 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하는 리튬 전지용 고분자 전해질이 제공된다.
- [0020] 상술한 중합 반응 생성물에서 용어 “중합 반응”은 통상적인 공중합 반응(copolymerization reaction) 이외에, 가교반응(cross linking reaction), 그래프트 반응(graft reaction) 등과 같이 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 헤테로원자 함유 이온성 액체의 가능한 반응(예를 들어 리튬 이온 전도성 고분자의 에틸렌성 불포화 결합과 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 가능한 기의 공중합 반응, 가교 반응 및 그래프트 반응)을 모두 다 포함하는 의미로 사용된다.
- [0021] 리튬 이온 전도성 화합물은 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 백본을 갖는 화합물로서, 상기 화합물의 측쇄에 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 작용기와 같은 리튬 이온 전도성 관능기가 배치된 구조를 가질 수 있다. 이와 같이 측쇄에 존재하는 경우 리튬 이온 이동도 확보가 용이하고 유기용매에 대한 내구성이 우수하다.
- [0022] 상술한 리튬 이온 전도성 화합물 및 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 얻기 위한 중합 반응시 가교성 화합물을 더 포함할 수 있다. 그 결과 다른 측면에 따라 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물, 헤테로원자 함유 이온성 액체 및 가교성 화합물의 중합 반응 생성물을 포함하는 고분자 전해질이 제공될 수 있다.
- [0023] 고분자 전해질을 구성하는 중합 반응 생성물에서 리튬 이온 전도성 화합물의 주쇄는 소수성 주쇄(hydrophobic main chain)를 형성하고 리튬 이온 전도성 유닛은 친수성 측쇄(hydrophilic side chain)를 형성하며 리튬 이온 전도성 화합물, 헤테로 함유 이온성 액체 및 가교성 화합물과의 반응으로 얻어진 이들의 상호 침입 고분자 망목(IPN: interpenetration polymer network) 구조를 이룬다. 따라서 일구현예에 따른 고분자 전해질은 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 고온에서의 내화학성이 우수한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응을 실시하여 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 고분자 전해질은 이온 전도도 및 기계적 물성이 동시에 향상되면서 유기용매에 대한 용해도 특성이 저하되어 전해액 안정성이 매우 개선된다.
- [0024] 리튬 이온 전도성 유닛은 예를 들어 알킬렌옥사이드 유닛이 있다.
- [0025] 도 1은 알킬렌옥사이드 유닛의 예로서 에틸렌옥사이드 유닛을 사용한 경우 리튬 이온 전도성을 개선하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- [0026] 도 1을 참조하여, 에틸렌 옥사이드 유닛 (10)의 산소는 리튬과 배위결합을 형성하고, 이로써 리튬의 확산이 보다 용이해져 리튬 이온 전도도가 향상될 수 있다.
- [0027] 리튬 이온 전도성 화합물의 이온 교환 가능한 작용기는 물과 같은 용매의 존재 하에서 이온 전도를 위하여 프로톤을 제공하는 산성 작용기일 수 있다. 예를 들어 하이드록시기, 인산기(-OP(=O)(OH)₂), 술폰산기(-SO₃H), 포스포산기(-OP(=O)(OH)H), 및 카르복실산기(-COOH) 중에서 선택된 하나 이상이다. 상기 헤테로원자 함유 이온성 액체는 하기 화학식 1 또는 화학식 1a로 표시되는 이온성 액체이다.

[0028] [화학식 1]



상기 화학식 1중, 는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C2-C30의 2원자 내지 31원자 고리를 의미하며, 비치환된 또는 치환된 탄소 고리, 비치환된 또는 치환된 아릴 고리 또는 비치환된 또는 치환된 헤

테로아릴 고리이며,

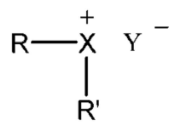
[0031] X는 $-N(R_2)(R_3)$, $-N(R_2)$, $-P(R_2)$ 또는 $-P(R_2)(R_3)$ 이고,

[0032] R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

[0033] R_1 은 중합 가능한 치환기를 나타내고,

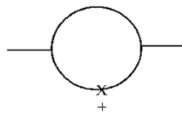
[0034] Y는 음이온을 나타내고,

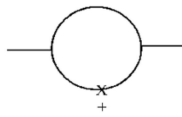
[0035] [화학식 1a]



[0036] 상기 화학식 1a 중, X 및 Y는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고,
 [0037] R 및 R' 은 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

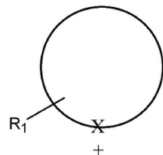
[0039] 단 R 및 R' 중 적어도 하나는 중합 가능한 치환기이다.



[0040] 화학식 1에서  가 아릴 또는 헤테로아릴이고 X가 이중결합에 결합된 경우에는 X는 $-N(R_2)$, 또는 $-P(R_2)$ 이다.

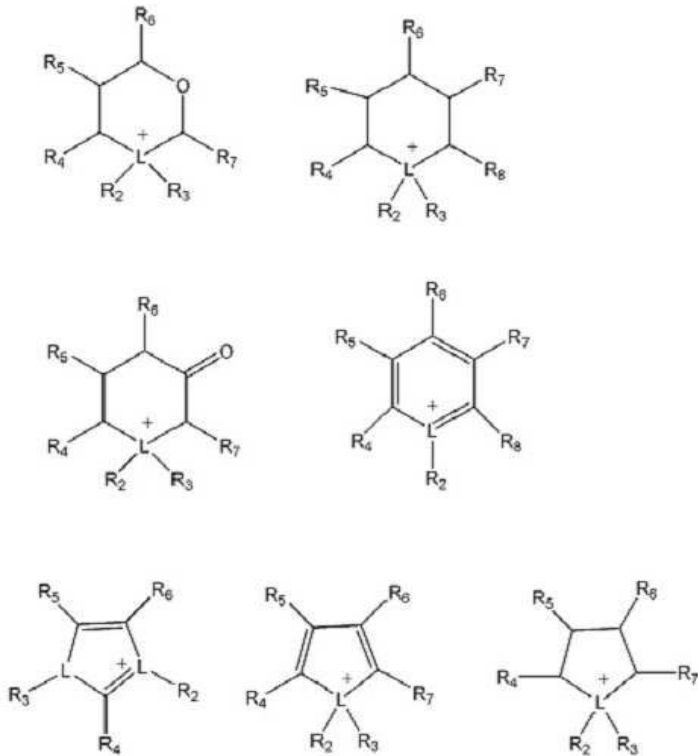
[0041] 상술한 치환된 탄소 고리, 치환된 아릴 고리 또는 치환된 헤테로아릴 고리기는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CCF_3 , $CHCF_2$, CH_2F , CCl_3 등), C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알콕시알킬기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰닐기, 설펜아미드(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C7-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, C7-C20의 헤테로아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴옥시기, C7-C20의 헤테로아릴옥시알킬기 또는 C7-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0042] R_1 은 중합 가능한 치환기로서 반응성 불포화 결합을 보유한다. 예를 들어 비닐기, 알릴기 등이 있다.



[0043] 상기 화학식 1의  가 하기 화학식 2로 표시되는 양이온이다.

[0044] [화학식 2]



[0045]

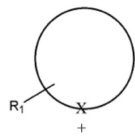
[0046] 상기 화학식 2 중, L은 N 또는 P를 나타내며,

[0047] R₂ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

[0048] R₂ 내지 R₈ 중 적어도 하나는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[0049]

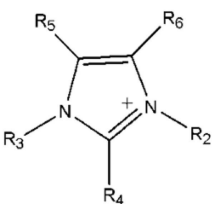
일구현예에 의하면,



는 하기 화학식 2a로 표시되는 양이온일 수 있다,

[0050]

[화학식 2a]



[0051]

[0052] 상기 화학식 2a 중, R₂ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

[0053] R₂ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

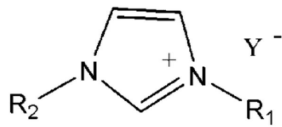
[0054] 상기 알케닐기는 예를 들어 알릴기이다.

[0055] 상기 R₄ 내지 R₈이 모두 수소이고, R₂와 R₃ 중의 하나가 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고, R₂와 R₃ 중의 다른 하나가 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이다.

[0056] 상기 화학식 1에서 Y⁻는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻ 및 (CF₃SO₂)₂N⁻ 중에서 선택되는 적어도 1종의 음이온을 사용한다. 구체적으로 BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, CF₃CO₂⁻ 및 (C₂F₅SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 적어도 하나이다.

[0057] 일구현예에 따른 이온성 액체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.

[0058] [화학식 3]



[0059] 상기 화학식 3 중, R₁은 메틸기, 부틸기 또는 알릴기이고,
 [0060] R₂는 비닐기 또는 알릴기이고,

[0062] Y⁻는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻ 및 (CF₃SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 적어도 하나이다.

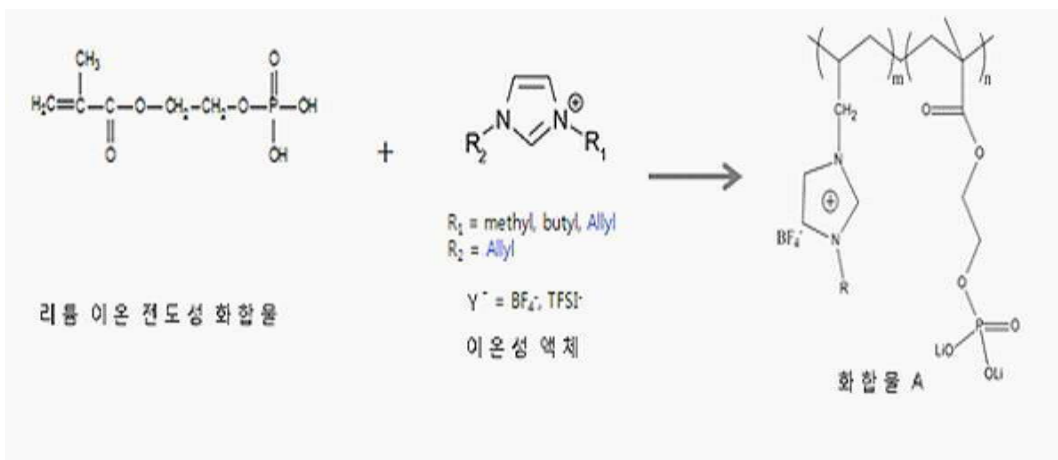
[0063] Y⁻는 예를 들어 BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, CF₃CO₂⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 적어도 하나이다.

[0064] 일구현예에 따른 리튬 이온 전도성 화합물은 측쇄에 알킬렌 옥사이드 유닛을 함유한다. 알킬렌 옥사이드 유닛은 예를 들어 에틸렌 옥사이드 유닛이다.

[0065] 알킬렌 옥사이드 유닛이 주쇄가 아닌 측쇄에 존재하는 경우 이온 전도도가 확보가 더 유리해진다.

[0066] 예를 들어 하기 화학식은 리튬 이온 전도성 화합물과 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물은 하기 반응식 1에 나타난 화합물 A일 수 있다.

[0067] [반응식 1]

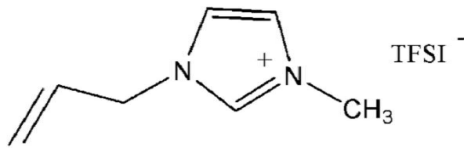


[0068] 상기 반응식 1에서 화합물 A는 측쇄에 에틸렌 옥사이드 유닛을 보유하여 에틸렌옥사이드 유닛의 산소는 리튬과 배위결합을 형성하고, 이로써 리튬의 확산이 매우 용이해짐으로써 리튬 이온 전도도가 매우 향상될 수 있다.

[0070] 이온성 액체는 구체적으로 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미

드 또는 화학식 3b로 표시되는 1-알릴-3-부틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드가 있다.

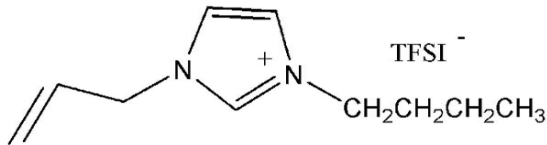
[0071] [화학식 3a]



[0072]

[0073] TFSI=bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

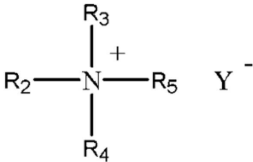
[0074] [화학식 3b]



[0075]

[0076] 상기 화학식 1a로 표시되는 이온성 액체는 하기 화학식 1b 또는 화학식 1c로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0077] [화학식 1b]



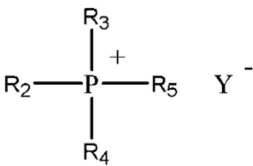
[0078]

[0079] 상기 화학식 1b 중, R₂ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기 또는 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기이고,

[0080] R₂ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이고,

[0081] Y는 음이온이고,

[0082] [화학식 1c]



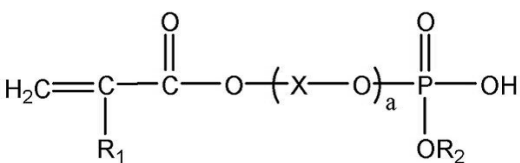
[0083]

[0084] 상기 화학식 1c 중, R₂ 내지 R₅, Y는 화학식 2b에서 정의된 바와 같다.

[0085] 알케닐기는 예를 들어 알릴기이다.

[0086] 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 또는 그 중합체이다.

[0087] [화학식 4]



[0088]

[0089] 상기 화학식 4 중, X는 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬렌기이고,

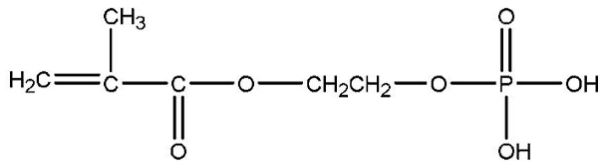
[0090] a는 1 내지 10의 정수이고,

[0091] R₁은 수소 또는 C1-C20의 알킬기이고,

[0092] R₂는 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 하이드록시알킬기 및 비치환된 또는 치환된 C1-C20 하이드록시알킬아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

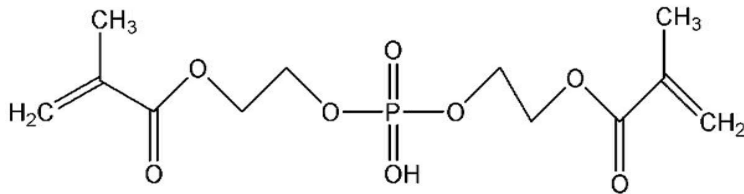
[0093] 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 예를 들어 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물이다

[0094] [화학식 5]



[0095]

[0096] [화학식 6]



[0097]

[0098] 상기 이온성 액체의 함량이 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 5몰이다. 이온성 액체의 함량이 상기 범위일 때 고분자 전해질의 이온 전도도가 우수하다.

[0099] 상술한 바와 같이 리튬 이온 전도성 화합물 및 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 얻기 위한 중합 반응시 가교성 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0100] 상기 가교성 화합물은 상술한 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 반응을 할 수 있는 관능기를 사용하며, 친수성을 가질 수 있다. 이와 같이 친수성을 가짐에 따라 리튬 이온 전도 경로를 추가 제공, 가교후 최종 산물의 물성강화, 유기용제 용해도 억제하는 이점이 있다.

[0101] 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 반응을 할 수 있는 관능기는 반응성 불포화 결합을 갖는 관능기를 말한다. 이러한 관능기는 예를 들어 반응성 이중결합, 반응성 삼중결합을 갖는 여러 치환기를 채용할 수 있고, 예를 들면 아크릴산 알킬기, 메타크릴산 알킬기 등의 카르보닐기와 공역가능한 불포화 결합을 갖는 기, 비닐기, 알릴기, 호모알릴기 등의 이중결합을 갖는 알킬기, 프로파르길기, 호모 프로파르길기 등의 삼중결합을 갖는 알킬기 등을 채용할 수 있다.

[0102] 가교성 화합물은 분자중에 반응성 불포화 결합인 이중결합의 수가 2개 이상이면 이 화합물의 반응에 의하여 삼차원 망목 구조가 형성되어 얻어지는 고분자 전해질의 형상 유지 능력을 높일 수 있다.

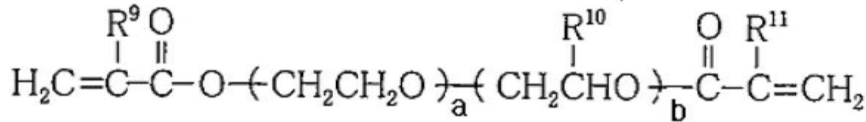
[0103] 상기 가교성 화합물로는 예를 들면 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 메타크릴산 메톡시디에틸렌글리콜, 메타크릴산 메톡시트리에틸렌글리콜, 메타크릴산 메톡시폴리에틸렌글리콜(평균분자량 200~1200) 등의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, 메타크릴로일 이소시아네이트, 2-히드록시메틸 메타크릴산, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴산 등의 분자중에 아크릴산기 또는 메타크릴산기를 1개 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0104] 반응성 이중결합을 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 디비닐벤젠, 디비닐술폰, 메타크릴산 알릴, 디메타크릴산 에틸렌글리콜, 디메타크릴산 디에틸렌글리콜, 디메타크릴산 트리에틸렌글리콜, 디메타크릴산 폴리에틸렌글리콜(평균분자량 200~1000), 디메타크릴산 1,3-부틸렌글리콜, 디메타크릴산 1,6-헥산디올, 디메타크릴산 네오펜틸글리콜, 디메타크릴산 폴리프로필렌글리콜(중량평균분자량 400), 2-히드록시-1,3-디메타크릴옥시프로판, 2,2-비스-[4-(메타크릴옥시에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스-[4-(메타크릴옥시에톡시·디에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스-[4-(메타크릴옥시에톡시·폴리에톡시)페닐]프로판, 디아크릴산 에틸렌글리콜, 디아크릴산 디에틸렌글리콜, 디아크릴산 트리에틸렌글리콜, 디아크릴산 폴리에틸렌글리콜(중량평균분자량 200~1000), 디아크릴산

1,3-부틸렌글리콜, 디아크릴산 1,6-헥산디올, 디아크릴산 네오펜틸글리콜, 디아크릴산 폴리프로필렌글리콜(중량 평균분자량 400), 2-히드록시-1,3-디아크릴옥시프로판, 2,2-비스-[4-(아크릴옥시에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스-[4-(아크릴옥시에톡시·디에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스-[4-(아크릴옥시에톡시·폴리에톡시)페닐]프로판, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트, 트리메티롤프로판 트리메타크릴레이트, 테트라메티롤메탄 트리아크릴레이트, 테트라메티롤메탄 테트라아크릴레이트, 수용성 우레탄 디아크릴레이트, 수용성 우레탄 디메타크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올 아크릴레이트, 수소첨가 디시클로펜타디엔 디아크릴레이트, 폴리에스테르 디아크릴레이트, 폴리에스테르 디메타크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

[0105] 상기 가교성 화합물은 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물이다.

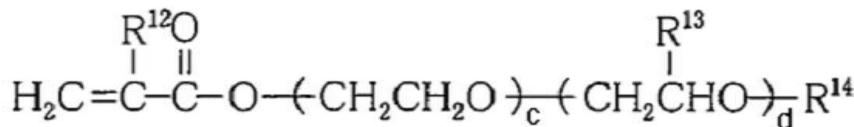
[0106] [화학식 7]



[0107]

[0108] 상기 화학식 7 중 R₉ 내지 R₁₁은 서로 독립적으로 수소 원자, C1-C10의 알킬기, a는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, b는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, 단 a 및 b는 동시에 0인 경우는 제외되며,

[0109] [화학식 8]



[0110]

[0111] 상기 화학식 8 중 R₁₂ 내지 R₁₄은 서로 독립적으로 수소 원자, C1-C10의 알킬기, c는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, d는 0 또는 1 내지 10의 정수이고,

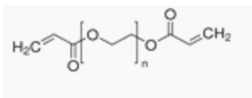
[0112] 단 c 및 d는 동시에 0인 경우는 제외된다.

[0113] 상기 화학식 7에서 R₉ 내지 R₁₁은 수소 원자, 또는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~6, 예를 들어 1~4의 알킬기이다. 그리고 a 및 b는 예를 들어 1 내지 10의 정수이다.

[0114] 화학식 8에서 R₁₂~R₁₄은 수소 원자, 또는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~6, 예를 들어 1~4의 알킬기이다. 그리고 c 및 d는 예를 들어 1 내지 10의 정수이다.

[0115] 가교성 화합물은 구체적으로 하기 화학식 7a로 표시되는 폴리(에틸렌옥사이드)디아크릴레이트가 있다.

[0116] [화학식 7a]



[0117]

[0118] 상기 화학식 7a 중, n은 1 내지 10의 정수이다.

[0119] 가교성 화합물의 함량은 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물과 이온성 액체의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.0001 내지 10 중량부 예를 들어 2 내지 6 중량부이다.

[0120] 가교성 화합물의 함량이 상기 범위일 때 얻어진 고분자의 기계적 물성 및 전해액 안정성이 우수하다.

- [0121] 일구현예에 따른 고분자 전해질은 리튬염을 포함한다. 이와 같이 리튬염을 함유하면 고분자 전해질의 이온 전도도가 향상된다.
- [0122] 리튬염의 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다.
- [0123] 리튬염의 함량은 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 함유한 리튬 이온 전도성 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.02 내지 3 몰을 사용한다. 리튬염의 함량이 상기 범위일 때, 고분자 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0124] 일구현예에 의하면, 리튬염의 음이온은 상술한 헤테로 원자를 함유하는 이온성 액체의 음이온 Y와 동일한 것을 사용하면 전해질 구성성분의 혼화성이 더 우수하여 최종적으로 얻어진 고분자 전해질의 기계적 특성, 이온전도도 및 전해액에 대한 물리적, 화학적 안정성이 더욱 더 우수하다.
- [0125] 일구현예에 따른 고분자 전해질은 두께가 $100\mu\text{m}$ 이하, 예를 들어 20 내지 $100\mu\text{m}$ 범위를 갖도록 제조한다. 이러한 범위의 고분자 전해질은 높은 이온 전도도가 확보됨과 동시에 가교성 화합물을 이용하여 망상 구조를 가짐으로써 기계적 물성이 향상되어 리튬 금속 음극을 사용한 경우 덴드라이트 형성 억제 기능이 우수하다.
- [0126] 또 다른 측면에 따라 상술한 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 및 상기 리튬 이온 전도성 화합물과 중합 가능한 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물을 포함하는 고분자가 제공된다.
- [0127] 상기 리튬 이온 전도성 화합물 및 헤테로원자 함유 이온성 액체 이외에 가교성 화합물이 더 포함될 수 있다. 여기에서 가교성 화합물의 종류 및 함량은 고분자 전해질에서 설명된 바와 동일하다.
- [0128] 고분자는 고분자 전해질과 마찬가지로 리튬염을 더 함유할 수 있다. 중합 가능한 이온성 액체와의 결합은 고체상 전해질로서 보다 많은 리튬염을 함유할 수 있습니다. 리튬염의 종류 및 함량은 고분자 전해질에서 설명된 바와 동일하다.
- [0129] 상기 고분자는 중량평균분자량이 10,000, 예를 들어 100,000 이상, 예를 들어 50,000 내지 200,000이다. 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)를 이용하여 측정된 것이다. 고분자의 중량 평균 분자량이 상기 범위일 때 전해액에 대한 안정성이 우수하며 화학적, 물리적 특성이 우수하다.
- [0130] 상술한 고분자의 제조과정을 살펴보면 다음과 같다.
- [0131] 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 및 헤테로원자 함유 이온성 액체를 유기용매에 용해하여 고분자 형성용 조성물을 얻는다.
- [0132] 상기 고분자 형성용 조성물에 열 또는 광을 가하여 중합 반응을 실시하면 목적하는 고분자를 얻을 수 있다.
- [0133] 상기 열을 가하는 과정은 60 내지 120°C 에서 열처리하는 단계를 포함한다. 열처리 온도가 상기 범위일 때 화학적 및 물리적 특성이 우수한 고분자를 얻을 수 있다.
- [0134] 광을 가하는 과정은 UV를 가하는 단계를 포함한다. 광으로는 UV 등을 이용한다. 일구현예에 의하면 UV 출력은 0.5 내지 1.5KW이고 광조사 시간은 약 0.5 내지 3시간이다.
- [0135] 상기 고분자 형성용 조성물은 중합 개시제를 포함한다. 중합 개시제로는 열중합개시제 또는 광중합개시제가 있다. 중합 개시제의 예로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN: Azobisisobutyronitrile), 과산화 벤조일(benzoyl peroxide), 아세토페논, 트리클로로 아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2-히드록시-2-메틸이소프로피오페논, 1-히드록시클로로헥실케톤, 벤조인에테르, 2,2-디에톡시아세토페논, 벤질디메틸케탈 등의 광중합개시제, 쿠멘히드رو퍼옥사이드, t-부틸히드رو퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드 등의 고온 열중합개시제, 과산화 라우로일, 과황산염, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 열중합개시제, 과산화수소·제1철염, 과황산염·산성아황산 나트륨, 쿠멘히드رو퍼옥사이드·제1철염, 과산화 벤조일·디메틸아닐린 등의 저온 열중합개시제(레독스 개시제), 과산화물·유기금속 알킬, 트리에틸붕소, 디에틸아연 등을 사용할 수 있다. 이들 중합개시제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 그 함량은 상기 고분자 전해질용 조성물 100 중량부에 대해 0.1~1 중량부, 예를 들

어 0.1~0.5중량부의 범위이다. 중합개시제의 함량이 상기 범위일 때 중합 반응의 반응성이 저하됨이 없이 목적하는 고분자를 높은 수율로 얻을 수 있다.

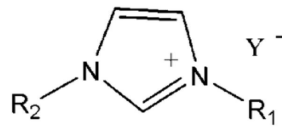
[0136] 상기 유기용매로는 아크릴로니트릴, 메틸에틸케톤, 아세토니트릴, 아세톤, 포름아미드, N,N-디메틸 포름아미드, 테트라히드로퓨란, 메탄올, 에탄올, N-메틸-2-피롤리디논, 또는 N,N-디메틸술폭사이드가 있다. 용매의 함량은 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 500 중량부이다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 화학적 및 물리적 특성이 우수한 고분자를 얻을 수 있다.

[0137] 도 2는 일구현예에 따른 고분자의 형성과정을 나타낸 것이다.

[0138] 리튬 이온 전도성 화합물 A로서 화학식 5의 화합물을 이용하여 헤테로원자 함유 이온성 액체 B로서 화학식 3의 화합물을 이용하고 가교성 화합물 C로서 화학식 7a의 폴리에틸렌옥사이드 디아크릴레이트를 이용하며 리튬 이온 전도성 화합물 A, 헤테로원자 함유 이온성 액체 B 및 가교성 화합물 C의 혼합물에 광 또는 열을 인가하여 이들의 중합 반응을 실시하면 화학식 5의 화합물의 주쇄가 소수성 주쇄(hydrophobic main chain)를 형성하고 에틸렌 옥사이드가 친수성 측쇄(hydrophilic side chain)를 형성하며 이들의 상호 침입 고분자 망목(IPN: interpenetration polymer network) 구조를 갖는 고분자가 얻어진다.

[0139] [화학식 3]

[0140]

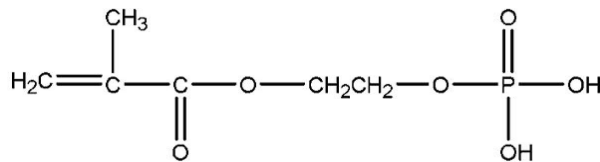


[0141] 상기 화학식 3 중, R₁은 메틸기, 부틸기 또는 알릴기, 또는 비닐기이고, R₂는 비닐기 또는 알릴기이고,

[0142] Y⁻는 BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, CF₃CO₂⁻ 및 (C₂F₅SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 적어도 하나이다.

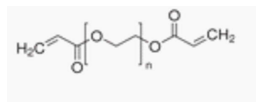
[0143] [화학식 5]

[0144]



[0145] [화학식 7a]

[0146]



[0147] 상기 화학식 7a 중, n은 1 내지 10의 정수이다.

[0148] 광으로는 UV 등을 이용한다. 일구현예에 의하면 UV 출력은 0.5 내지 1.5KW이고 광조사 시간은 0.5 내지 3시간이다.

[0149] 일구현예에 따른 고분자 전해질은 상술한 고분자 제조과정에서 설명된 고분자 형성용 조성물을 기재상에 코팅 및 건조하는 단계와 상기 결과물의 중합 반응을 실시하는 단계를 거쳐 얻을 수 있다. 여기에서 상기 기재로부터 고분자 전해질을 분리해내는 과정을 포함할 수 있다. 만약 기재가 전해질인 경우에는 기재로부터 고분자 전해질을 분리해내는 과정을 거칠 필요 없이 리튬 전지를 제작할 수 있다.

[0150] 기재는 일반적인 지지체를 사용할 수도 있다. 지지체로는 마일라 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트막, 유리기판 등이 있다.

[0151] 코팅은 캐스팅, 분사법, 닥터 블레이드법, 프린트법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 나이프 코팅법 등을 통하여 이루어질 수 있다.

- [0152] 상기 건조는 상온(20℃) 내지 60℃ 범위에서 이루어진다.
- [0153] 코팅 및 건조 과정을 거친 결과물에 열 또는 광을 가하여 중합 반응을 실시한다.
- [0154] 광을 가하는 과정을 UV를 조사하여 중합 반응을 실시한다. 광조사 시간은 광세기 등에 따라 달라지지만 예를 들어 0.5 내지 3 시간 범위이다.
- [0155] 광을 조사하기 이전에 상온(20℃)에서 1 내지 5시간 동안 방치하는 과정을 더 거칠 수 있다.
- [0156] 열을 가하는 과정은 60 내지 120℃에서 범위에서 열처리하는 단계를 말한다.
- [0157] 일구현예에 따른 리튬 전지용 고분자 전해질은 종래의 고분자 전해질과 비교하여 리튬 이온 이동성이 충분히 확보될 수 있고 리튬 이온 이동이 원활하게 이루어지면서 고온 내화학성이 향상될 뿐만 아니라 리튬 금속 음극을 사용하는 경우에도 리튬 덴드라이트 형성을 억제하는 기능이 우수하다. 그리고 고체형 타입이므로 누액될 염려가 없고 다량의 이온성 액체를 함유하여 IPN 타입의 전해질로서 리튬 이온의 전달율이 향상되는 이점을 갖고 있다. 그리고 유기용매에 대한 장기적인 용해도 특성이 억제되어 전해액에 대한 안정성이 우수하다.
- [0158] 또 다른 측면에 따라 상술한 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 이온 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 및 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물인 고분자를 함유한 리튬 전지용 음극 보호막을 제공한다.
- [0159] 음극으로는 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 금속 전극을 이용할 수 있다. 이러한 리튬 금속 전극을 이용하는 경우에는 리튬 금속 전극을 전해질로부터 보호할 수 있는 음극 보호막으로서 필요하다. 이러한 음극 보호막 제조 시 상술한 고분자를 이용하면 리튬 음극 사용에 따른 덴드라이트 형성을 억제하는 능력이 우수하며 전해액에 대한 리튬 음극의 안정성이 매우 우수하다.
- [0160] 상술한 고분자를 함유한 음극 보호막의 두께는 5 내지 20 μ m 범위를 갖도록 형성된다.
- [0161] 또 다른 측면에 따라 음극; 양극; 및 상술한 고분자 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.
- [0162] 또 다른 측면에 따라 상술한 음극 보호막을 갖는 리튬 전지를 제공할 수 있다.
- [0163] 상기 리튬 전지는 예를 들어 리튬 금속을 이용한 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [0164] 상기 음극은 음극 활물질로서 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 / 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0165] 상기 양극은 양극 활물질로서 리튬을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질을 포함한다.
- [0166] 상기 리튬 전지는 고분자 전해질 이외에 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.
- [0167] 세퍼레이터로는 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0168] 이하, 일구현예에 따른 고분자 전해질을 이용한 리튬 전지를 제조하는 과정을 살펴 보기로 하되, 일구현예에 따른 양극, 음극 및 고분자 전해질을 갖는 리튬 전지의 제조방법을 기술하기로 한다.
- [0169] 양극 및 음극은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포 및 건조하여 제작된다.
- [0170] 상기 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조된다.
- [0171] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이온 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [0172] 상기 양극 활물질은 LiCoO₂의 리튬 코발트 산화물; 화학식 LiNiO₂의 리튬 니켈 산화물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, 또는 LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 화학식 Li₂CuO₂의 리튬 동 산화물; 화학식 LiFe₃O₄의 리튬 철 산화물; 화학식 LiV₃O₈의 리튬 바나듐 산화물; 화학식 Cu₂V₂O₇의 동 바나듐 산화물; 화학식 V₂O₅의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-M}xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)의 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}MxO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃M₃O₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식 LiMn₂O₄의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 리튬 망

간 산화물; 디설파이드 화합물; 화학식 $Fe_2(MoO_4)_3$ 의 철 몰리브덴 산화물 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.

[0173] 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈 코발트 망간 산화물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0174] 상기 양극용 바인더는 본 발명의 일구현예에 따른 바인더 조성물을 사용할 수도 있고, 아니면 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하는 것이라면 어느 것이나 가능하다. 그 대표적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 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 중에서 하나 이상을 선정하여 사용할 수 있다.

[0175] 상기 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 사용될 수 있다.

[0176] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGe_eO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_f(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_f(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0177] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0178] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0179] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는,

폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 결합력이 양호하다.

- [0180] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0181] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0182] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.
- [0183] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0184] 상기 양극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0185] 이와 별도로 음극 활물질, 바인더, 도전제, 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 준비한다. 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이 사용된다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로서, 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일구현예에 따르면 실리콘 옥사이드를 사용한다.
- [0186] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 탄소나노튜브, 및 탄소섬유로 동일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0187] 상기 바인더는 음극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예는 양극과 동일한 종류를 사용할 수 있다.
- [0188] 도전제는 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0189] 상기 용매의 함량은 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 음극 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0190] 상기 도전제 및 용매는 양극 제조시와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다.
- [0191] 상기 음극 집전체로는, 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0192] 상기 음극은 일구현예에 따른 에틸렌성 불포화 결합, 리튬 전도성 유닛 및 이온 교환 가능한 작용기를 포함하는 리튬 이온 전도성 화합물 및 헤테로원자 함유 이온성 액체의 중합 반응 생성물인 고분자를 함유한 음극 보호막을 가질 수 있다.

- [0193] 상기 과정에 따라 제작된 양극과 음극 사이에 고분자 전해질을 개재한다. 이 때 고분자 전해질은 분리막 역할을 수행할 수 있다.
- [0194] 상술한 고분자 전해질 이외에 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.
- [0195] 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 20 μm 이다. 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 상기 세퍼레이터 중에서 올레핀계 폴리머의 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0196] 리튬 전지는 예를 들어 자동차용 리튬 금속 이차 전지, EV용 리튬 공기 이차 전지, 또는 리튬 설퍼 이차 전지가 있다.
- [0197] 일구현예에 따른 리튬 전지는 비디오 카메라, 노트북 컴퓨터, 휴대전화, PHS 등의 휴대단말 등의 주전원, 메모리의 백업 전원 용도를 비롯하여, PC 등의 순시 정전 대책용 전원, 전기자동차 또는 하이브리드 자동차에의 응용, 태양 전지와 병용한 솔라 발전 에너지저장 시스템 등의 여러 용도에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0198] 화학식에서 사용되는 치환기의 정의에 대하여 살펴 보면 다음과 같다.
- [0199] 화학식에서 사용되는 용어 “알킬”은 완전 포화된 분지형 또는 비분지형 (또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 말한다.
- [0200] 상기 “알킬”의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, iso-아밀, n-헥실, 3-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, n-헵틸 등을 들 수 있다.
- [0201] 상기 “알킬” 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CCF₃, CHCF₂, CH₂F, CCl₃ 등), C1-C20의 알콕시, C2-C20의 알콕시알킬, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰닐기, 설페모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, C7-C20의 헤테로아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴옥시기, C6-C20의 헤테로아릴옥시알킬기 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0202] 용어 “할로젠 원자”는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.
- [0203] 용어 “할로젠 원자로 치환된 C1-C20 알킬기”는 하나 이상의 할로 그룹(halo group)이 치환된 C1-C20 알킬기를 말하며, 비제한적인 예로서, 모노할로알킬, 디할로알킬 또는 퍼할로알킬을 함유한 폴리할로알킬을 들 수 있다.
- [0204] 모노할로알킬은 알킬기내에 하나의 요오드, 브롬, 염소 또는 불소를 갖는 경우이고, 디할로알킬 및 폴리할로알킬은 두개 이상의 동일하거나 또는 상이한 할로 원자를 갖는 알킬기를 나타낸다.
- [0205] 화학식에서 사용되는 용어 “알콕시”는 알킬-O-를 나타내며, 상기 알킬은 상술한 바와 같다. 상기 알콕시의 비제한적인 예로서 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 2-프로폭시, 부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 사이클로프로폭시, 사이클로헥실옥시 등이 있다. 상기 알콕시중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.
- [0206] 화학식에서 사용되는 용어 “알콕시알킬”은 알킬기가 상술한 알콕시에 의하여 치환된 경우를 말한다. 상기 알콕시알킬중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다. 이와 같이 상기 용어 “알콕시알킬”은 치환된 알콕시알킬 모이어티를 포함한다.
- [0207] 화학식에서 사용되는 용어 “알케닐”기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 알케닐기의 비제한적인 예로는 비닐, 알릴, 부테닐, 이소프로페닐, 이소부테닐 등을 들 수 있고, 상기 알케닐중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0208] 화학식에서 사용되는 용어 “알키닐”기는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 상기 “알키닐”의 비제한적인 예로는 에티닐, 부티닐, 이소부티닐, 이소프로피닐 등을 들 수 있다.

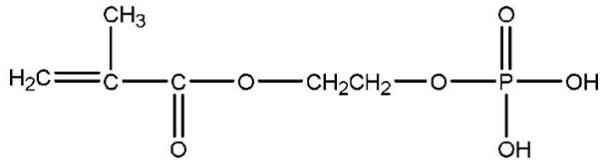
- [0209] 상기 “알킬닐” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0210] 화학식에서 사용되는 용어 “아릴” 기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 방향족 탄화수소를 의미한다.
- [0211] 상기 용어 “아릴” 은 방향족 고리가 하나 이상의 사이클로알킬고리에 융합된 그룹도 포함한다.
- [0212] 상기 “아릴” 의 비제한적인 예로서, 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등이 있다.
- [0213] 또한 상기 “아릴” 기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0214] 용어 “아릴알킬” 은 아릴로 치환된 알킬을 의미한다. 아릴알킬의 예로서 벤질 또는 페닐-CH₂CH₂-을 들 수 있다.
- [0215] 화학식에서 사용되는 용어 “아릴옥시” 는 𠄎-아릴을 의미하며, 아릴옥시기의 예로서 페녹시 등이 있다. 상기 “아릴옥시” 기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0216] 화학식에서 사용되는 용어 “헤테로아릴” 기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 유기 화합물을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다.
- [0217] 상기 “헤테로아릴” 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0218] 용어 “헤테로아릴알킬” 은 헤테로아릴로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0219] 용어 “헤테로아릴옥시” 는 𠄎-헤테로아릴 모이어티를 의미한다. 상기 헤테로아릴옥시중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0220] 용어 “헤테로아릴옥시알킬” 은 헤테로아릴옥시로 치환된 알킬을 의미한다. 상기 헤테로아릴옥시알킬중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0221] 화학식에서 사용되는 “탄소고리” 기는 포화 또는 부분적으로 불포화된 비방향족(non-aromatic) 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소를 말한다.
- [0222] 상기 모노사이클릭 탄화수소의 예로서, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 등이 있고, 바이사이클릭 탄화수소의 예로서, bornyl, decahydronaphthyl, bicyclo[2.1.1]hexyl, bicyclo[2.2.1]heptyl, bicyclo[2.2.1]heptenyl, 또는 bicyclo[2.2.2]octyl이 있다.
- [0223] 상기 트리사이클릭 탄화수소의 예로서, 아다만틸(adamantyl) 등이 있다.
- [0224] 상기 “탄소고리” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0225] 화학식에서 사용되는 “헤테로그리” 기는 질소, 황, 인, 산소 등과 같은 헤테로원자를 함유하고 있는 5 내지 10 원자로 이루어진 고리기를 지칭하며, 구체적인 예로서 피리딜 등이 있고, 이러한 헤테로그리기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0226] 용어 “헤테로그리옥시” 는 𠄎-헤테로그리를 의미하며, 헤테로그리옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0227] 용어 “술포닐” 은 R” -SO₂-를 의미하며, R” 은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴-알킬, 헤테로아릴-알킬, 알콕시, 아릴옥시, 사이클로알킬기 또는 헤테로그리기이다.
- [0228] 용어 “설패모일” 기는 H₂NS(O₂)-, 알킬-NHS(O₂)-, (알킬)₂NS(O₂)- 아릴-NHS(O₂)-, 알킬-(아릴)-NS(O₂)-, (아릴)₂NS(O₂), 헤테로아릴-NHS(O₂)-, (아릴-알킬)-NHS(O₂)-, 또는 (헤테로아릴-알킬)-NHS(O₂)-를 포함한다.
- [0229] 상기 설패모일중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0230] 상기 용어 “아미노기” 는 질소원자가 적어도 하나의 탄소 또는 헤테로원자에 공유결합된 경우를 나타낸다. 아미노기는 예를 들어 -NH₂ 및 치환된 모이어티(substituted moieties)를 포함한다. 그리고 질소 원자가 적어도 하나의 부가적인 알킬기에 결합된 알킬아미노, 질소가 적어도 하나 또는 둘 이상이 독립적으로 선택된 아릴기에 결합된 “아릴아미노” 및 “디아릴아미노” 를 포함한다.

[0231] 이하, 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예에 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0232] 실시예 1: 고분자 전해질의 제조

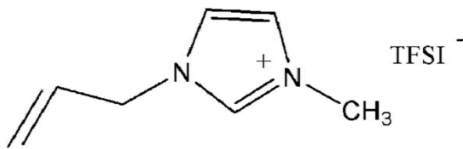
[0233] 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 2mmol, 하기 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 1mmol, 광중합개시제인 AIBN 0.02g (5%몰), 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(lithium bis-(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)) 3mmol 및 아크릴로니트릴을 혼합하여 고분자 전해질 조성물을 얻었다. 고분자 전해질 조성물에서 아크릴로니트릴의 함량은 조성물 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 약 300 중량부였다.

[0234] [화학식 5]



[0235]

[0236] [화학식 3a]



[0237]

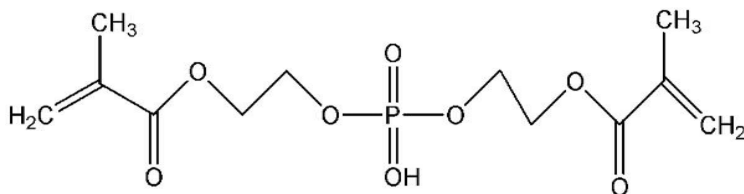
[0238] TFSI는 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide임

[0239] 상기 조성물을 테프톤 디쉬(Teflon dish)에 캐스팅한 후 이를 상온(20℃)에서 2시간 동안 건조하였다. 건조된 결과물을 UV 경화 시스템(UV 출력: 약 1KW)에 넣고 1시간 동안 UV 경화를 실시하였다. 경화된 결과물을 상온(20℃)에서 4시간 동안 방치하고, 60℃에서 12시간 동안 건조하여 고분자 전해질을 얻었다.

[0240] 실시예 2: 고분자 전해질의 제조

[0241] 화학식 5의 화합물 대신 화학식 6의 화합물 3mmol을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0242] [화학식 6]



[0243]

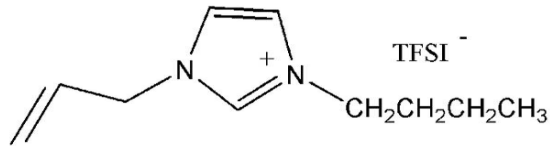
[0244] 실시예 3: 고분자 전해질의 제조

[0245] 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(lithium bis-(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)) 3mol 대신 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(lithium bis-(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)) 4 mol을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0246] 실시예 4: 고분자 전해질의 제조

[0247] 하기 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 1mmol 대신 하기 화학식 3b로 표시되는 1-알릴-3-부틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 1mmol을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0248] [화학식 3b]

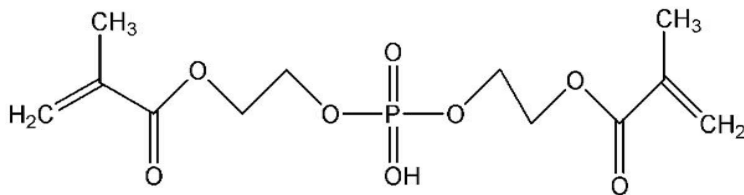


[0249]

[0250] 실시예 5: 고분자 전해질의 제조

[0251] 화학식 5의 화합물 2mmol 대신 화학식 6의 화합물 3mmol을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0252] [화학식 6]

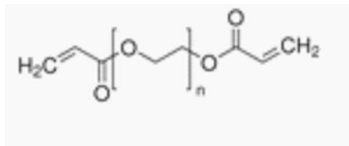


[0253]

[0254] 실시예 6: 고분자 전해질의 제조

[0255] 화학식 5의 화합물과 화학식 3a의 화합물의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 하기 화학식 7a로 표시되는 폴리에틸렌옥사이드다이아크릴레이트 0.5 중량부를 더 부가하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0256] [화학식 7a]



[0257]

[0258] 상기 화학식 7a 중, n은 약 5이다.

[0259] 비교예 1: 고분자 전해질의 제조

[0260] 폴리에틸렌옥사이드 20mol과 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(LiTFSI) 1mol을 혼합하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0261] 비교예 2: 고분자 전해질의 제조

[0262] 화학식 5의 화합물 2몰과 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(LiTFSI) 1몰을 혼합하여 고분자 전해질을 제조하였다.

[0263] 평가예 1: ¹H-NMR 분석

[0264] 상기 실시예 1에서 사용된 출발물질인 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 및 이들의 중합 반응 생성물에 대하여 ¹H-NMR 분석을 실시하였다. 여기에서 ¹H-NMR 분석은 Bruker사의 NMR 600MHz (AVANCE III)을 이용하여 실시하였다.

[0265] 상기 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드를 용해하는 용매로는 CDCl₃를 이용하였고, 중합 반응 생성물은 Bruker사의 NMR 600MHz (AVANCE III)을 이용하여 측정하였다.

[0266] 상기 분석 결과는 도 3과 같다.

[0267] 도 3을 참조하여, 중합 반응 생성물의 ¹H-NMR은 출발물질인 화학식 5의 화합물과 화학식 3a의 화합물의 ¹H-NMR과

비교해볼 때 피크 양상이 매우 달라진 것을 쉽게 파악할 수 있었다.

[0268] 평가예 2: ¹³C-NMR 분석

[0269] 상기 실시예 1에서 사용된 출발물질인 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 이 화합물과 하기 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드의 중합 반응 생성물에 대하여 ¹³C-NMR 분석을 실시하였다. 여기에서 ¹³C-NMR 분석은 Bruker사의 NMR 600MHz (AVANCE III)를 이용하여 실시하였다.

[0270] 도 4를 이용하여, 화학식 5의 화합물의 특징적인 피크가 이로부터 얻어진 반응 생성물의 경우에는 사라진 것으로 볼 때 중합 반응 생성물의 형성을 확인할 수 있었다.

[0271] 평가예 3: IR 분석

[0272] 상기 실시예 1에서 사용된 출발물질인 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3a로 표시되는 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 및 이들의 중합 반응 생성물에 대하여 IR 분석을 실시하였다. 여기에서 IR 분석은 VERTEX70 사의 Excalibur ATR accessory 가 부착된 VERTEX70 사를 이용하여 실시하였다.

[0273] 상기 IR 분석 결과는 도 5에 나타내었다.

[0274] 이를 참조하면, 화학식 5의 화합물이 갖고 있는 C=C 결합이 사라진 것으로 볼 때 화학식 5의 화합물과 화학식 3a의 화합물의 중합 반응가교 및 그래프트 반응 포함)이 진행됨을 알 수 있었다.

[0275] 평가예 4: 이온 전도도

[0276] 상기 실시예 1-6에 따라 제조된 고분자 전해질 및 비교예 1-2에 따른 전해질에 있어서, 이온 전도도를 측정하였다. 이온 전도도는 교류 임피던스법에 의하여 측정하였다.

[0277] 상기 실시예 1-6 및 비교예 1-2에 따라 제조된 전해질을 1 Hz 내지 1 MHz 주파수 범위에서 10 mV의 전압 바이어스를 주고 온도를 스캔하며 저항을 측정함으로써 이온 전도도를 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	EO/Li	이온전도도(S/cm)(×10 ⁻⁶)	
		25℃	60℃
실시예 1	65	1.61	55.7
실시예 2	33	1.20	21.5
실시예 3	46	1.53	21.8
실시예 4	33	0.85	31.5
실시예 5	33	9.52	21.3
실시예 6	65	0.18	-
비교예 1	20	0.15	10
비교예 2	65	0.50	0.24

[0279] 상기 표 1에서 EO/Li는 친수성 PEO 의 에틸렌 옥사이드 기능기와 Li 염과의 몰비를 나타낸다.

[0280] 상기 표 1을 참조하여, 실시예 1-6의 전해질은 비교예 1 및 2의 전해질에 비하여 25℃에서 이온전도도가 향상됨을 알 수 있었다. 그리고 60℃일 때 실시예 1-5의 전해질은 비교예 1 및 2의 전해질에 비하여 이온전도도가 높은 결과를 나타냈다. 다만 실시예 6의 전해질은 60℃일 때 비교예 1의 경우에 비하여 이온 전도도가 낮은 결과를 보여주고 있는데, 이는 가교제 함유에 의한 고분자 복합 전해질막의 강도가 증가함에 따라 비교예 대비 복합 고분자 내부에서의 이온 움직임이 저하되었기 때문이다.

[0281] 평가예 5: 전기화학 안정성

[0282] 리튬 전극과 스테리인레스 전극 사이에 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따른 고분자 전해질을 각각 개재하여 이용하여 셀을 제작하였다. 이 셀에 대하여 선형 주사전압법 (Linear Sweep Voltammetry: LSV)에 따른 분석을 실시하여 전기화학 안정성을 살펴보고, 선형주사전압법 분석 결과를 도 6에 나타내었다.

[0283] 선형주사전압법 측정 조건은 다음과 같다:

[0284] 전압 범위: 3V~7V, Scan Rate: 약 0.5 mV/s.

[0285] 온도: 25℃

[0286] 도 6을 참조하여, 실시예 1 및 2의 고분자 전해질을 채용한 셀은 비교예 1의 고분자 전해질을 채용한 셀에 비하여 전기화학 안정성이 향상됨을 알 수 있었다.

[0287] 평가예 6: 유기용매에 대한 용해도

[0288] 상기 실시예 1 및 실시예 6에 따른 고분자 전해질, 비교예 1에 따른 고분자 전해질을 유기용매인 프로필렌 카보네이트 20g에 12시간 동안 경과후 및 168시간 경과 후, 고분자 전해질의 중량 변화를 조사하였다.

[0289] 상기 조사 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에서 전해질막 형태 유지 여부는 중량 변화에 의거하여 평가한 것으로서 ○는 중량 변화가 50% 미만인 경우이고 ×는 중량 변화가 50% 초과하는 경우이다.

표 2

구분	초기(g)	12시간 경과후	168시간 경과후	중량 변화(%)	전해질막 형태 유지 여부
실시예 1	0.46	0.56	0.55	19.5	○
실시예 6	0.62	0.83	0.78	26.8	○
비교예 1	0.56	1.61	-	> 200	×

[0291] 상기 표 2에 나타나 있듯이 실시예 1 및 6의 고분자 전해질은 유기용매에 대한 용해도가 억제되어 전해질막 형태를 유지하는 데 반하여, 비교예 1의 고분자 전해질은 유기용매에 용해하여 전해질막의 형태를 유지하지 못하였다. 이와 같이 실시예 1 및 6의 고분자 전해질은 유기용매에 대한 용해도 저하되는 현상이 억제된 것으로 볼 때 전해액에 대한 안정성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0292] 평가예 7: 리튬 이온 전달율

[0293] 상기 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 6의 전해질에 대하여 21℃에서 리튬 이온 이동율(t_{Li})를 측정하여 그 결과의 일부를 하기 표 3에 나타내었다.

[0294] 리튬이온 이동율은 하기 수학적 식 1에 의하여 계산될 수 있다. 리튬이온 이동율 계산에 필요한 값들은 리튬 대칭 셀 또는 SUS 대칭셀에 대한 임피던스 및 인풋 전압에 대하여 시간에 따라 감소하는 전류값(current decay)을 측정하여 사용하였다 (Electrochimica Acta 93 (2013) 254).

[0295] <수학적 식 1>

$$t_{Li^+} = \frac{i_{ss}(\Delta V - i_0 R^0)}{i_0(\Delta V - i_{ss} R^{ss})}$$

[0297] 수학적 식 4에서 i_0 는 초기 전류, i_{ss} 는 정류상태(steady state) 전류, R^0 는 초기 저항, R_{ss} 는 정류상태 저항이다.

표 3

	R_0 (kΩ)	R_{ss} (kΩ)	i_0 (μA)	i_{ss} (μA)	t_{Li^+}
실시예 1	36.2	39.5	2.12	1.19	0.35
실시예 2	1.77	36.8	2.41	1.17	0.23
비교예 1	0.585	0.625	82.4	46.3	0.18

[0299] 상기 표 3을 참조하여, 실시예 1 및 2의 전해질은 비교예 1의 경우에 비하여 리튬 이온 이동율이 향상됨을 알 수 있었다.

[0300] 상기에서 일체조예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된

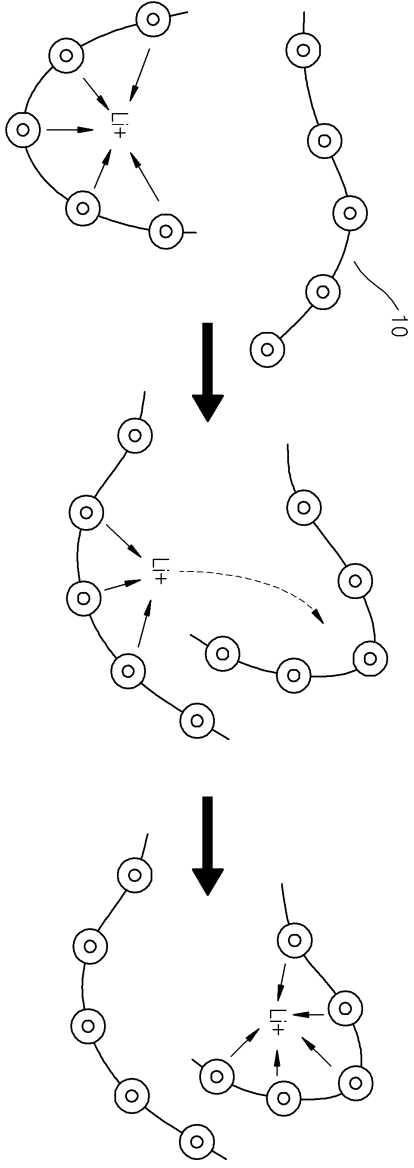
사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

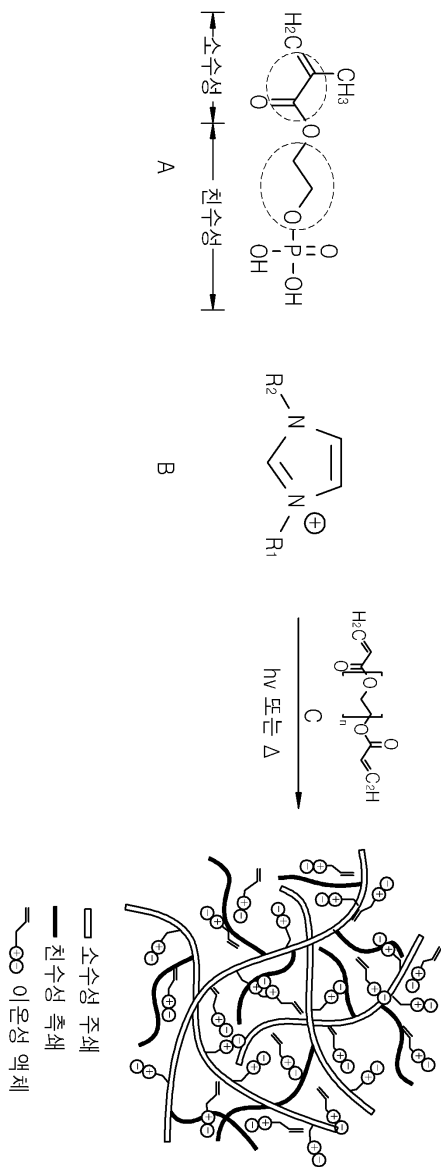
[0301] 10; 에틸렌옥사이드 유닛

도면

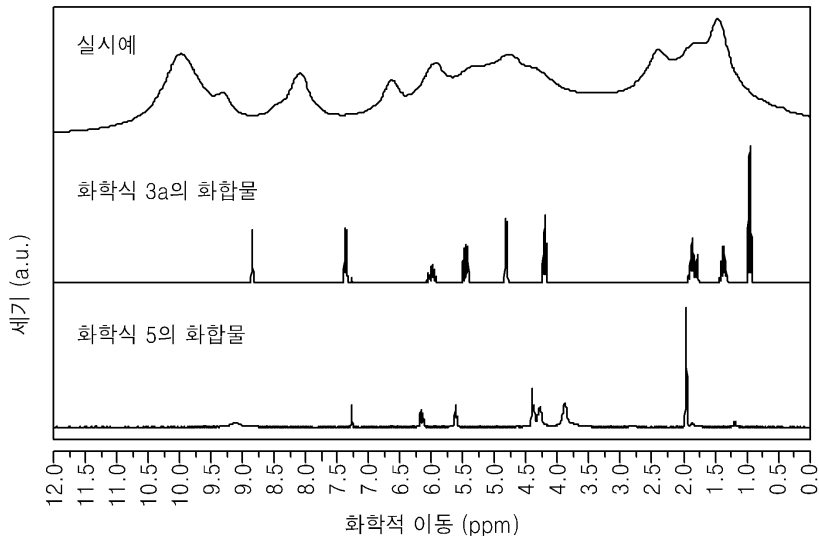
도면1



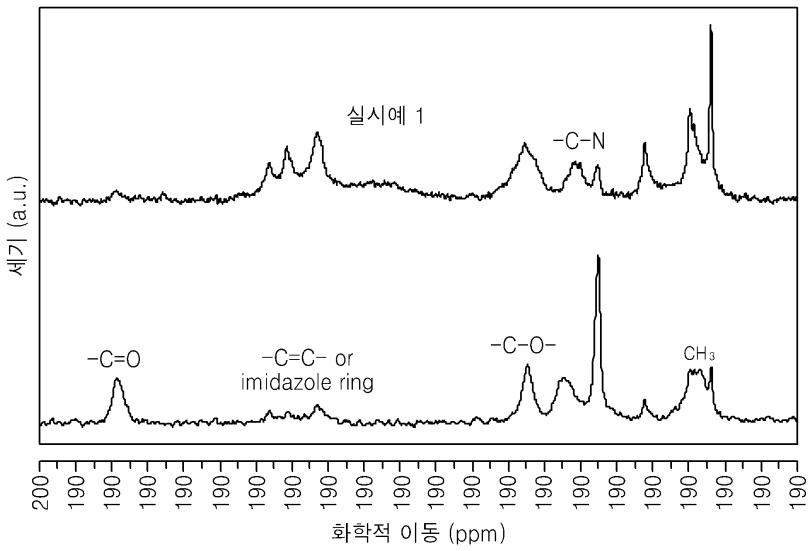
도면2



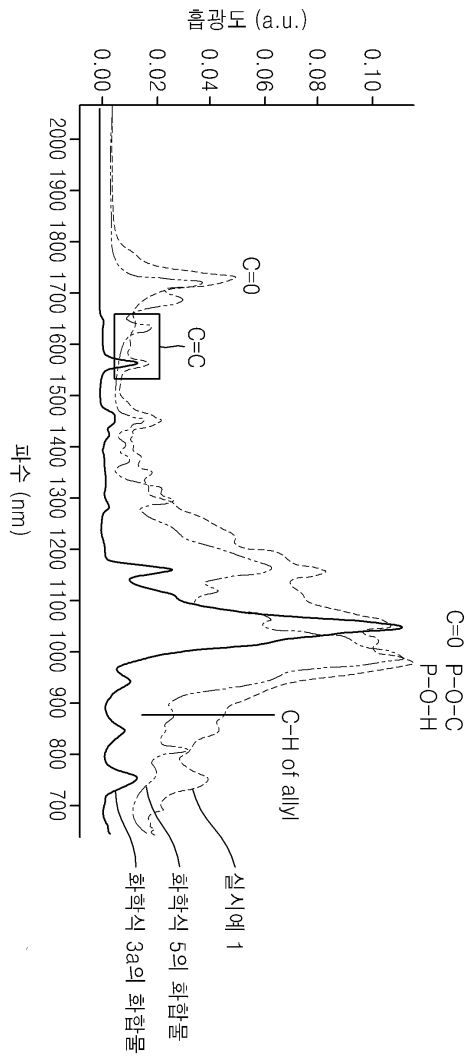
도면3



도면4



도면5



도면6

