



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0033675  
(43) 공개일자 2020년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/0565 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0113256  
(22) 출원일자 2018년09월20일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김루시아  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
이계훈  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김성호

전체 청구항 수 : 총 14 항

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

**(57) 요약**

본 발명은 고체 고분자 전해질 조성물 및 고체 고분자 전해질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A), 다관능 가교성 고분자(B) 및 이온성 액체를 포함하고, 상기 이온성 액체는 아미드계 용매 및 리튬염을 포함하는 것인 고체 고분자 전해질 조성물 및 이를 광경화하여 형성되는 고체 고분자 전해질에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류  
H01M 2300/0082 (2013.01)

(72) 발명자

**채중현**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**한동협**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**장완수**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A), 다관능 가교성 고분자(B) 및 이온성 액체를 포함하고,

상기 이온성 액체는 아미드계 용매 및 리튬염을 포함하는 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자(A)는 에틸렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 2-에틸헥실에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 에틸에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 4-노닐페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디시클로펜테닐 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 4-노닐페닐에테르 (메타)아크릴레이트 또는 디프로필렌글리콜 알릴에테르 (메타)아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 단량체 유래 중합 단위를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다관능 가교성 고분자(B)는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 폴리에스터 디메타크릴레이트, 디비닐에테르, 에톡시레이티드 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡시레이트 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 단량체 유래 중합 단위를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아미드계 용매는 N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 1-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 2-피롤리돈,  $\epsilon$ -카프로락탐, 포름아미드, N-메틸포름아미드, 아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로판아미드 및 헥사메틸포스포트리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자(A)는 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 40 중량부로 포함되는 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 고분자(B)는 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 30 중량부로 포함되는 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 전체 조성물 100 중량부 대비 50 내지 90 중량부로 포함되는 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 전체 조성물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부로 포함되는 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 아미드계 용매와 리튬염은 40:60 내지 60:40의 중량비인 것인 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{BO}_8$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiClO}_4$  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 고체 고분자 전해질 조성물을 광경화하여 형성되는 고체 고분자 전해질.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 전해질의 두께는 50 내지 300  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 전해질의 이온 전도도는 25 ℃ 기준으로  $1.0 \times 10^{-4}$  내지  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cm 인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질.

#### 청구항 14

제11항 내지 제13항에 따른 고체 고분자 전해질을 포함하는 전고체 전지.

#### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 고분자 전해질 조성물 및 이를 포함하는 고체 고분자 전해질 에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 현재 노트북, 스마트폰에 주로 사용되고 있는 고 에너지 밀도의 리튬이온 이차전지는 리튬 산화물로 이루어진 양극과 탄소계의 음극, 분리막 및 전해질로 구성되어 있다. 종래에는 상기 전해질로써 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 유기용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체 전해질이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이와 같이 액체 상태의 전해질을 사용하면, 전극 물질이 퇴화되고 유기 용매가 휘발될 가능성이 클 뿐만 아니라, 주변 온도 및 전지 자체의 온도 상승에 의한 연소로 안전성에 문제가 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 충방전 진행시 유기 용매의 분해 및/또는 유기 용매와 전극과의 부반응에 의해 전지 내부에 가스가 발생하여 전지 두께를 팽창시키는 문제점이 있으며, 고온 저장 시에는 이러한 반응이 가속화되어 가스 발생량이 더 증가하게 된다.

[0004] 이와 같이 지속적으로 발생된 가스는 전지의 내압 증가를 유발시켜 각형 전지가 특정 방향으로 부풀어올라 폭발하거나, 또는 전지의 특정면의 중심부가 변형되는 등 안전성 저하를 초래할 뿐만 아니라, 전지 내 전극면에서 밀착성에 국부적인 차이점을 발생시켜 전극 반응이 전체 전극면에서 동일하게 일어나지 못해 전지의 성능이 저하되는 단점을 야기하게 된다.

[0005] 이에 이러한 액체 전해질의 문제점을 해결하고 이를 대체하기 위한 리튬 이차 전지용 고분자 전해질에 관한 연구가 최근까지 활발하게 진행되었다.

[0006] 고분자 전해질은 크게 겔형과 고체형으로 구분된다. 겔형 고분자 전해질은 고분자 필름 내에 비점이 높은 액체 전해질을 함침시키고 이를 리튬염과 같이 고정하여 전도도를 나타내는 전해질이다. 고체형 고분자 전해질은 O, N, S와 같은 헤테로 원소를 함유하고 있는 고분자에 리튬염을 첨가하여, 해리된 리튬 양이온이 고분자 내에서 이동하는 형태이다.

[0007] 겔형 고분자 전해질의 경우 액체 전해질을 다량 함유하고 있어, 순수 액체 전해질과 유사한 이온전도도를 갖는다. 그러나 안정성의 문제와 전지 제조상의 공정의 어려움이 그대로 남아있는 단점을 가지고 있다.

[0008] 반면에 고체 고분자 전해질의 경우에는 액체전해질이 포함되어 있지 않아 누액과 관련한 안정성 문제가 개선되었을 뿐 아니라 화학적, 전기화학적 안정성이 높다는 장점이 있다. 하지만 상온에서의 이온전도도가 매우 낮아 이를 개선하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0009] 현재 고체 고분자 전해질에 가장 많이 사용되고 있는 물질은 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로, 고체상임에도 불구하고 이온을 전도시키는 능력을 가지고 있다. 하지만 선형의 PEO계 고분자 전해질의 경우에는 높은 결정성으로 인하여 상온에서 전도도가  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm로 매우 낮아 리튬 이차 전지에 적용하기 어려웠다. 또한 전해질의 가공성이 좋지 않고 기계적 강도가 충분하지 않으며, 5V 미만의 낮은 전압안정성을 보이는 등 이를 전지에 응용하여 만족할 만한 성능을 구현하기 어려운 실정이다.

[0010] 이러한 문제점을 해결하기위해 혼합 고분자 전해질, interpenetrating network 고분자 전해질, nonwoven 고체 고분자 전해질 등의 다양한 물질을 개발하여 전지에 적용하려는 시도가 있었으나, 여전히 낮은 이온전도도와 기계적 강도 및 좁은 구동 전압 범위의 문제를 가지고 있다.

[0011] 따라서 고체 고분자 전해질은 필수적으로 높은 이온전도도, 적절한 기계적 강도 및 넓은 구동 전압 범위를 가진

은 물론 전지의 구동 안정성 확보를 위해 최소한의 용매를 포함하여야 하는 필요성이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2003-0097009호(2003.12.31), "내누액성이 우수한 고분자 전해질 및 이를 채용한 리튬 전지"

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A), 다관능 가교성 고분자(B) 및 아미드계 용매 및 리튬염을 포함하는 이온성 액체를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물을 광경화하여 고체 고분자 전해질을 제조하는 경우, 전해질의 이온전도도가 향상되고 기계적 특성, 난연성 및 전기화학적 안정성이 향상되는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0015] 따라서, 본 발명의 목적은 상기의 효과를 가진 고체 고분자 전해질을 제공하고, 이를 포함하여 성능이 향상된 전고체 전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0017] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은,

[0018] 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A), 다관능 가교성 고분자(B) 및 이온성 액체를 포함하고, 상기 이온성 액체는 아미드계 용매 및 리튬염을 포함하는 것인 고체 고분자 전해질 조성물을 제공한다.

[0019] 본 발명의 일 구체예는 에틸렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 2-에틸헥실에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 에틸에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 4-노닐페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 페닐에테르 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디시클로펜타닐 에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 4-노닐페닐에테르 (메타)아크릴레이트 또는 디프로필렌글리콜 알릴에테르 (메타)아크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 단량체 유래 중합 단위를 포함하는 것이다.

[0020] 본 발명의 일 구체예는 상기 다관능 가교성 고분자(B)가 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 폴리에스터 디메타크릴레이트, 디비닐에테르, 에톡시레이티드 비스페놀 A 디메타크릴 레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴 레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡시레이트 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 단량체 유래 중합 단위를 포함하는 것이다.

[0021] 본 발명의 일 구체예는 상기 아미드계 용매가 N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 1-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 2-피롤리돈, ε-카프로락탐, 포름아미드, N-메틸포름아미드, 아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로판아미드 및 헥사메틸포스포리크리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것이다.

[0022] 본 발명의 일 구체예는 상기 고분자(A)가 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 40 중량부로 포함되는 것이다.

- [0023] 본 발명의 일 구체예는 상기 고분자(B)가 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 30 중량부로 포함되는 것이다.
- [0024] 본 발명의 일 구체예는 상기 이온성 액체가 전체 조성물 100 중량부 대비 50 내지 90 중량부로 포함되는 것이다.
- [0025] 본 발명의 일 구체예는 상기 리튬염이 전체 조성물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부로 포함되는 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 구체예는 상기 아미드계 용매와 리튬염이 40:60 내지 60:40의 중량비인 것이다.
- [0027] 본 발명의 일 구체예는 상기 리튬염이  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{BO}_8$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiClO}_4$  및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것이다.
- [0028] 또한 본 발명은,
- [0029] 상술한 고체 고분자 전해질 조성물을 광경화하여 형성되는 고체 고분자 전해질을 제공한다.
- [0030] 본 발명의 일 구체예는 상기 전해질의 두께가 50 내지 300  $\mu\text{m}$  인 것이다.
- [0031] 본 발명의 일 구체예는 상기 전해질의 이온 전도도가 25  $^{\circ}\text{C}$  기준으로  $1.0 \times 10^{-4}$  내지  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cm 인 것이다.
- [0032] 또한 본 발명은,
- [0033] 고체 고분자 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0034]

**발명의 효과**

- [0035] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물을 광경화하여 형성되는 고체 고분자 전해질은, 이온전도도가 향상되고 높은 기계적 안정성과 난연성 및 전압안정성을 나타내어 전고체 전지에 효과적으로 적용할 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0037] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 고체 고분자 전해질의 난연 특성 측정 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예 1에 따른 고체 고분자 전해질의 난연 특성 측정 이미지를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0038] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.
- [0039] 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.
- [0040] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 고체 고분자 전해질 조성물

[0044] 본 발명은 이온전도도가 높고 기계적 물성 및 난연성이 우수한 고체 고분자 전해질 조성물 및 고체 고분자 전해질에 관한 것으로, 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A), 다관능 가교성 고분자(B) 및 이온성 액체를 포함하고, 상기 이온성 액체는 아미드계 용매 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물 및 이를 광경화하여 형성되는 고체 고분자 전해질을 제공한다.

[0046] 기존의 폴리에틸렌 옥사이드를 적용한 고분자 전해질의 경우, 고분자 구조의 결정성이 높아 이온 전도도가 낮다는 한계를 가지고 있었다. 그러나 본 발명의 일 구현예에 따른 고분자 전해질은 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A)와 다관능 가교성 고분자(B)가 가교된 고분자를 적용하고 아미드계 용매와 리튬염을 포함하는 이온성 액체를 포함함으로써 난연 특성을 보이고 프리스탠딩(free-standing) 가능한 기계적 물성을 나타낸다. 또한 전해질의 결정성이 낮아지며, 이에 따라 고분자 사슬의 유동성이 향상될 뿐 아니라, 고분자의 유전상수가 증가되어 더 많은 리튬 이온을 해리하여 기존 폴리에틸렌옥사이드계 고분자보다 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0047] 따라서 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질은 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A), 다관능 가교성 고분자(B) 및 이온성 액체를 포함하고, 상기 이온성 액체는 아미드계 용매 및 리튬염을 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물을 이용하여 제조될 수 있다.

[0048] 상기 고분자(A)는 에틸렌 글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트[EGME(M)A], 에틸렌 글리콜 페닐에테르 (메타)아크릴레이트[EGPE(M)A], 디에틸렌 글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트[DEGME(M)A], 디에틸렌 글리콜 2-에틸헥실에테르 (메타)아크릴레이트[DEGEHE(M)A], 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트[PEGME(M)A], 폴리에틸렌 글리콜 에틸에테르 (메타)아크릴레이트[PEGEE(M)A], 폴리에틸렌 글리콜 4-노닐페닐에테르 (메타)아크릴레이트[PEGNPE(M)A], 폴리에틸렌 글리콜 페닐에테르 (메타)아크릴레이트[EGPE(M)A], 에틸렌 글리콜 디시클로펜데닐 에테르 (메타)아크릴레이트[EGDCPE(M)A], 폴리프로필렌 글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트[PPGME(M)A], 폴리프로필렌 글리콜 4-노닐페닐에테르 (메타)아크릴레이트 또는 디프로필렌 글리콜 알릴에테르 (메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종의 단량체 유래 중합 단위를 포함한다. 상기 단량체 유래 중합 단위는 중합체를 구성하는 일 부분으로서, 중합체 분자 구조 내에 특정 단량체로부터 유래된 일 부분을 의미한다. 예를 들면, 아크릴로니트릴 유래 중합 단위는 중합체 분자 구조 내에서 아크릴로니트릴로부터 유래된 일부분을 의미한다.

[0049] 상기 고분자(A)는 분자 내 반응 가능한 이중결합을 1개만 포함하여 후술할 가교성 고분자와 과도한 가교를 방지할 수 있다. 만일 분자내 반응 가능한 이중결합이 2개 이상인 경우, 고분자(A) 대비 포함되는 에틸렌옥사이드의 비율이 줄어들어 고체 고분자 전해질의 이온전도도가 줄어들 수 있다.

[0050] 상기 고분자(A)는 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 40 중량부로 포함될 수 있다. 5 중량부 미만인 경우 고분자(A) 내에 포함된 에틸렌옥사이드의 비율이 줄어 전해질의 이온전도도가 줄어들 수 있고, 40 중량부를 초과하는 경우 상대적으로 고분자(B)의 함량이 줄어 충분한 가교를 이루지 못해 전해질의 기계적 물성이 줄어들거나 리튬염의 함량이 제한되어 전해질의 이온전도도가 감소할 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.

[0051] 상기 고분자(B)는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 폴리에스터 디메타크릴레이트, 디비닐에테르, 에톡시레이트 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 에톡시레이트 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 단량체 유래 중합 단위를 포함한다. 고분자(B)는 분자 내 반응 가능한 이중결합을 2개 이상 포함하고 있어, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물에 포함된 각 고분자 간의 가교를 가능하게 한다.

[0052] 상기 고분자(B)는 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 5 중량부 미만인 경우 전해질 조성물의 충분한 가교가 어려워 전해질의 기계적 물성이 감소할 수 있으며, 30 중량부를 초과하는 경우 상



대적으로 고분자(A)의 함량이 줄어들거나 리튬염의 함량이 제한되어 전해질의 이온전도도가 감소할 수 있다.

- [0053] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은 이온성 액체를 포함하며, 상기 리튬염은 아미드계 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 이루어져 있는 이온성 염(ionic salts 또는 molten salts)이다. 소금과 같이 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 화합물은 통상 800℃이상의 고온에서 녹는 것과 달리, 100℃이하의 온도에서 액체로 존재하는 이온성 염을 이온성 액체라고 한다. 특히, 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라고 한다.
- [0055] 이온성 액체는 일반적인 액체 전해질에 비해 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온 전도도를 지니고 있다. 또한, 극성이 커서 무기 및 유기 금속 화합물을 잘 용해시키고 넓은 온도 범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 가지므로, 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 구조를 변화시켜 다양한 특성을 얻을 수 있는 장점을 활용하여 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용되고 있다.
- [0056] 상기 이온성 액체는 전체 조성물 100 중량부 대비 50 내지 90 중량부를 포함할 수 있으며 리튬염을 더 포함하여 이른바 '용해된 이온성 액체(solvated ionic liquid)'를 형성할 수 있다. 만일 이온성 액체가 50 중량부 미만인 경우, 이온성 액체에 리튬염을 충분히 용해시킬 수 없거나, 전해질 전체의 이온전도도가 감소할 수 있으며, 90 중량부를 초과하는 경우에는 상기 고분자(A) 또는 고분자(B)의 상대적 함량이 감소하여 전해질의 기계적 물성이 나빠지거나 전고체 전지의 고형분 함량이 줄어들 수 있으며, 과량의 이온성 액체가 잔류하여 완전한 고체 전해질의 구현이 어려울 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.
- [0057] 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있다. 상기 리튬염은 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, LiBOB, LiClO<sub>4</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>, LiTFSI, LiFSI, LiClO<sub>4</sub> 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0058] 상기 리튬염의 함량은 전체 전해질 조성물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 만일 10 중량부 미만으로 포함할 경우 그 함량이 낮아 전해질의 이온전도도가 낮아질 수 있으며, 50 중량부 이상 포함되는 경우 고분자 전해질 내에서 모든 리튬염이 해리되지 못하고 결정 상태로 존재하여 이온전도도에 기여하지 못하고 오히려 이온전도성을 방해하는 역할을 하여 이온전도도가 줄어들 수 있고 상대적으로 고분자의 함량이 줄어들어 고체 고분자 전해질의 기계적 강도가 약해질 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.
- [0059] 아미드계 용매는 N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 1-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 2-피롤리돈, ε-카프로락탐, 포름아미드, N-메틸포름아미드, 아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로판아미드 및 헥사메틸포스포트리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 N-메틸아세트아미드(NMAC)일 수 있다. 상기 아미드계 용매는 기존의 전해질 제조에 사용되는 숙시노니트릴에 비해 열적 안정성이 우수하며, 전지의 음극과의 안정성 또한 향상된 전해질의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0060] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 이온성 액체에 포함되는 아미드계 용매와 리튬염은 40:60 내지 60:40의 중량비로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 45:55 내지 55:45의 중량비로 포함될 수 있다. 만일 아미드계 용매가 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 아미드계 용매를 포함함으로써 구현되는 전해질의 난연 특성이 감소할 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우 상대적으로 적은 리튬염의 함량으로 전해질의 이온전도도가 감소할 수 있다.
- [0061] 일 구현예에 따른 고분자 전해질의 우수한 이온 전도도를 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 고분자 전해질의 이온 전도도는 25 ℃ 기준으로  $1.0 \times 10^{-4}$  내지  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cm일 수 있다. 상기 범위 이상의 이온전도도를 가질 때, 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 전고체 전지의 안정적이 구동이 가능하다.
- [0062] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 전해질의 두께는 50 내지 300 μm 인 것이 바람직하다. 상기 전해질의 두께가 얇을수록 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고, 이온 전도도를 높일 수 있으나, 두께가 50 μm 미만인 경우 전해질의 적절한 기계적 강도를 확보할 수 없는 문제점이 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0064] **고체 고분자 전해질의 제조방법**

[0066] 본 발명의 따른 일 구현예에서는 상기 고체 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다. 상기 전해질의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에서 공지된 방법이 사용될 수 있다.

[0067] 상기 제조방법은 (1) 아미드계 용매에 리튬염을 혼합하는 단계; (2) 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A) 및 다관능 가교성 고분자(B)를 혼합하는 단계; (3) 상기 단계 (1) 및 단계 (2)에서 준비한 물질을 혼합하는 단계 및 (4) 단계 (3)의 혼합물을 광경화하여 고체 고분자 전해질을 수득하는 단계;를 포함한다. 상기 제조방법에서 고분자(A) 및 다관능 가교성 고분자(B)는 자유 라디칼 중합반응을 거쳐 랜덤 공중합체를 형성하며, 빛 또는 열 경화를 통한 가교반응을 일으키게 된다. 바람직하게는 단계 (4) 전에 혼합물을 질소 퍼징(purging)하는 과정을 거칠 수 있다.

[0068] 상기 경화 과정이 광경화로 진행될 때에는 추가로 광개시제를 더 포함하여 진행할 수 있으며, DMPA(2,2-dimethoxy-2-phenylacetonephenone), HOMPP(2-hydroxy-2-methylpropiphenone), LAP(Lithium phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinate), IRGACURE 2959(1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 광개시제를 포함할 수 있고, 바람직하게는 HOMPP(2-hydroxy-2-methylpropiphenone)를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 광개시제는 자외선 조사에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 것으로, 만일 광개시제의 농도가 너무 낮으면 광중합 반응이 효율적으로 진행되지 않아 고분자 전해질이 불완전하게 형성되며, 광개시제의 농도가 너무 높으면 광중합반응이 너무 급격하게 진행되어 고분자 전해질의 균일성이 떨어지고 응용성에 제한이 따를 수 있으므로, 원하는 전해질의 물성에 따라 적정량을 사용할 수 있다.

[0069] 상기 광경화는 전해질 조성에 자외선(UV)을 조사함으로써 수행될 수 있다. 이 경우 매우 빠른 시간 내에 경화가 이루어질 수 있는 장점이 있다. 상기 전해질 조성에 조사되는 자외선의 파장이 254 내지 360 nm인 자외선일 수 있다. 자외선은 가시광선의 보라색보다 파장이 짧은 광선으로 약어로는 UV(Ultraviolet rays)이며, 파장이 긴 자외선 A(320nm~400nm), 파장이 중간인 자외선 B(280nm~300nm), 파장이 짧은 자외선 C(100nm~280nm)로 나뉜다. 상기 전해질 조성에 자외선을 조사할 때, 자외선의 조사시간은 5 내지 30 분 일 수 있다. 다만, 조사되는 자외선(UV)의 세기에 따라, 자외선(UV)의 조사시간은 달라질 수 있는 점에서, 자외선(UV)의 조사시간은 상기 범위로 한정되지는 않는다.

[0070] 본 발명에 따른 전해질의 제조방법은 일용기 반응으로 in-situ 중합이 가능하며 공정이 용이한 장점이 있다.

[0072] **전고체 전지**

[0074] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기의 제조방법에 의해 제조된 고체 고분자 전해질 및 전극을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0075] 본 발명에서 제시하는 전고체 전지는 상기 제시한 바와 같이 고체 고분자 전해질의 구성을 한정하고, 이를 구성하는 다른 요소, 즉 양극 및 음극은 본 발명에 특별히 한정하지 않으며 하기 설명을 따른다.

[0076] 전고체 전지의 음극은 리튬 금속을 단독으로 사용하거나 음극 집전체 상에 음극 활물질이 적층된 것을 사용한다.

[0077] 이때 음극 활물질은 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬 금속 복합 산화물, 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 이때 리튬 합금은 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 이루어진 합금을 사용할 수 있다. 또한, 리튬 금속 복합 산화물은 리튬과 Si, Sn, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속(Me) 산화물( $MeO_x$ )이고, 일례로  $Li_xFe_2O_3(0 < x \leq 1)$  또는  $Li_xWO_2(0 < x \leq 1)$ 일 수 있다.

[0078] 여기에 더하여, 음극 활물질은  $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물;  $SnO$ ,  $SnO_2$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_4$  및  $Bi_2O_5$  등의 산화물 등을 사용할 수 있고, 결정질 탄소, 비정질

탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있다.

- [0079] 또한, 음극 집전체는 전고체 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 전고체 전지의 양극은 특별히 한정하지 않으며, 공지의 전고체 전지에 사용되는 재질일 수 있다.
- [0083] 전극이 양극일 경우 양극 집전체이고, 음극일 경우에는 음극 집전체이다.
- [0084] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0085] 양극 활물질은 리튬 이차전지의 용도에 따라 달라질 수 있으며,  $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  및  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  등의 리튬 전이금속 산화물;  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  및  $\text{MoS}$  등의 칼코겐화물, 스칸듐, 루테튬, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 산화물, 황화물 또는 할로겐화물이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 양극 활물질의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 입자형, 예컨대 구형, 타원형, 직육면체형 등일 수 있다. 양극 활물질의 평균 입경은 1 내지 50  $\mu\text{m}$  범위 내일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 양극 활물질의 평균 입경은 예를 들어 주사형 전자현미경에 의하여 관찰되는 활물질의 입경을 측정하고, 이의 평균값을 계산함으로써 얻을 수 있다.
- [0087] 양극에 포함되는 바인더는 특별히 한정되지 않으며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소 함유 바인더가 사용될 수 있다.
- [0088] 바인더의 함량은 양극 활물질을 고정할 수 있는 정도면 특별히 한정되지 않으며, 양극 전체에 대하여 0 내지 10 중량% 범위 내일 수 있다.
- [0089] 양극에는 추가로 도전제가 포함될 수 있다. 도전제는 양극의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 니켈 분말, 산화 코발트, 산화 티탄, 카본 등을 예시할 수 있다. 카본으로는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 플러렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 1종 이상을 들 수 있다.
- [0090] 이때 도전제의 함량은 도전제의 종류 등 기타 전지의 조건을 고려하여 선택될 수 있으며, 예컨대 양극 전체에 대하여 1 내지 10 중량% 범위 내일 수 있다.
- [0091]
- [0092] 전술한 바의 구성을 갖는 전고체 전지의 제조는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 방법을 통해 제조가 가능하다.
- [0093] 일례로, 양극 및 음극 사이에 고체 전해질을 배치시킨 후 이를 압축 성형하여 셀을 조립한다. 또한 고분자 전해질의 제1고분자 전해질층이 양극과 접하도록 배치되도록 하여 제조할 수 있다.
- [0094] 상기 조립된 셀은 외장재 내에 설치한 후 가열 압축 등에 의해 봉지한다. 외장재로는 알루미늄, 스테인레스 등의 라미네이트 팩, 원통형이나 각형의 금속제 용기가 매우 적합하다.
- [0096] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의

범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0098] **실시예 : 고체 고분자 전해질 제조**

[0099] 먼저 반응 용기에 아미드계 용매로 N-메틸아세트아미드(Sigma Aldrich 社, 이하 NMAC)와 100 °C에서 24시간 동안 진공 건조한 리튬염인 LiTFSI(Sigma Aldrich 社)를 하기 표 1의 비율로 혼합하고, 글로브 박스 내에서 4시간 동안 상온 교반하여 이온성 액체를 제조하였다.

[0100] 이후 알킬렌옥사이드를 함유하며 반응 가능한 이중결합 1개를 가지는 고분자(A)로 폴리에틸렌 글리콜 메틸에테르 (메타)아크릴레이트(Sigma Aldrich 社, Mn: 480, 이하 PEGMEA), 다관능 가교성 고분자(B)로 폴리옥시에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Sigma Aldrich 社, Mn: 700, 이하 PEGDA)를 하기 표 1과 같이 하여 총 2g이 되도록 상기 이온성 액체에 투입하고 4시간 동안 상온 교반하였다.

[0101] 다음, 광 개시제로 전체 전해질 조성물 100 중량부 대비 1 중량부의 Irgacure 819 (BASF 社)를 투입하고 볼텍스를 이용하여 교반하여 완전히 용해시키고, 질소기체 조건에서 퍼징(purging)하면서 잔류 산소를 제거하여 전해질 조성물을 제조하였다.

[0102] 상기 전해질 조성물을 테프론 이형 필름에 닥터블레이드 코팅하고 black light를 사용하여 1시간 동안 자외선을 가해 광중합을 실시하였다. 자외선 조사를 마친 후에 상기 테프론 이형 필름에서 필름형태의 고체 고분자 전해질을 수득하였다.

**표 1**

[0104]

실시예	PEGMEA (중량부)	PEGDA (중량부)	NMAC (중량부)	LiTFSI (중량부)	Irgacure 819 (중량부)	경화방식
1	15	5	40	40	1	광경화
2	30	10	30	30	1	광경화
3	20	20	30	30	1	광경화

[0105] **비교예 : 고체 고분자 전해질 합성**

[0106] 아미드계 용매 대신 숙시노나이트릴(Succinonitrile)을 하기 표 2와 같이 하여 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일하게 하여 전해질을 제조하였다.

**표 2**

[0108]

비교예	PEGMEA (중량부)	PEGDA (중량부)	Succinonitrile (중량부)	LiTFSI (중량부)	Irgacure 819 (중량부)	경화방식
1	15	5	40	40	1	광경화
2	30	10	30	30	1	광경화

[0110] **실험예 1: 고체 고분자 전해질의 이온전도도 평가**

[0112] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질의 이온전도도는 그 임피던스를 측정된 뒤 하기 수학적 식 1을 이용하여 구하였다.

[0113] 측정을 위해 일정한 넓이와 두께를 가지는 상기 고체 고분자 전해질의 필름 샘플을 준비하였다. 판상의 샘플 양면에 이온 차단 전극 (ion blocking electrode)으로 전자 전도성이 우수한 서스(SUS) 기판을 접촉시켜 2032형

코인셀을 제조한 후, 샘플 양면의 전극을 통하여 10 mV의 교류전압을 인가하였다. 이 때, 인가되는 조건으로 측정 주파수 1 Hz ~ 5MHz의 진폭 범위로 설정하고 BioLogic社 VMP3를 이용하여 임피던스를 측정하였다. 측정된 임피던스 궤적의 반원이나 직선이 실수축과 만나는 교점 ( $R_b$ )로부터 벌크 전해질의 저항을 구하고 샘플의 넓이와 두께로부터 고분자 고체 전해질의 이온 전도도를 계산하여 하기 표 3에 나타내었다. 각 샘플의 두께는 임피던스 측정 후, 상기 코인셀의 서스 기관 및 전해질의 두께에서 서스 기관의 두께를 계산하여 측정하였다.

[0115] [수학식 1]

$$\sigma \text{ (S} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{R_b} \frac{t}{A}$$

[0116]

[0117]  $\sigma$ : 이온전도도

[0118]  $R_b$ : 임피던스 궤적이 실수축과의 교점

[0119] A: 샘플의 넓이

[0120] t: 샘플의 두께

**표 3**

[0122]

구분	이온전도도 (S/cm) 25℃
실시예 1	$1.0 \times 10^{-3}$
실시예 2	$4.0 \times 10^{-4}$
실시예 3	$4.0 \times 10^{-4}$
비교예 1	$1.3 \times 10^{-3}$
비교예 2	$4.5 \times 10^{-4}$

[0123]

상기 표 3에 따르면, 본 발명에 따른 아미드계 용매를 포함하는 이온성 액체가 적용된 고체 고분자 전해질의 경우, 속시노니트릴을 적용한 비교예의 전해질과 유사한 수준의 우수한 이온전도도를 보이는 것을 알 수 있었다.

[0125]

**실험예 2: 고체 고분자 전해질의 난연 특성 측정**

[0127]

본 발명에 따른 고체 고분자 전해질의 난연 특성을 확인하기 위해 각 성분들의 샘플 및 상기 비교예 및 실시예에 따라 제조된 전해질의 지름 2cm 크기의 원형 샘플을 준비하였다. 각각의 샘플을 토치를 이용하여 연소시키고 그 결과를 확인하여 난연 특성을 알아보았다. 도 1 및 2는 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 전해질의 난연 특성을 나타낸 결과이다.

[0128]

도 1 및 2를 보면, 본 발명에 따른 실시예 1의 아미드계 용매를 포함하는 이온성 액체가 적용된 고체 고분자 전해질의 경우 불꽃에 의해 연소되지 않고 2초 이내에 불꽃이 꺼지는 자기 소화성을 나타내어 우수한 난연 특성을 보이는 것을 알 수 있었으나, 아미드계 용매를 포함하지 않는 비교예 1의 전해질의 경우 토치 연소 약 5초 후 발화하여 전소시까지 연소되는 것을 확인하여 난연 특성이 좋지 못한 것을 알 수 있었다.

도면

도면1



도면2

