



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월11일
(11) 등록번호 10-2349957
(24) 등록일자 2022년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/00 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01) C08G 77/442 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0119373

(22) 출원일자 2014년09월05일

심사청구일자 2019년08월28일

(65) 공개번호 10-2016-0029599

(43) 공개일자 2016년03월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090015036 A*

KR1020140006639 A*

KR1020140027671 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

이용건

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 77, 906동 2205호 (송도동, 더샵 익스포)

양유성

경기도 용인시 기흥구 용구대로 1842, 104동 702호 (보라동, 현대모닝사이드2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

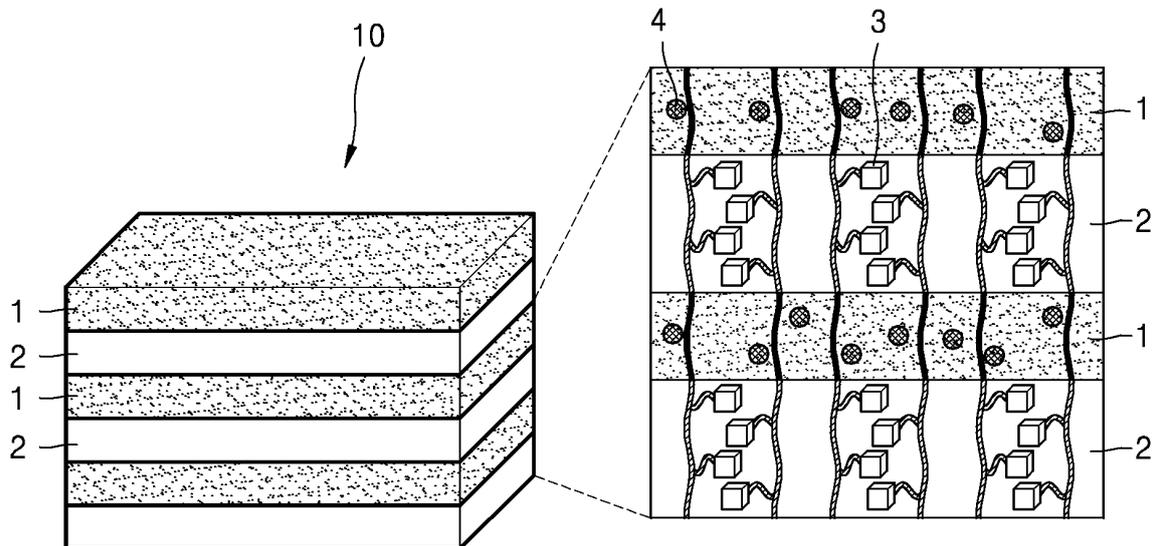
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 이를 포함하는 전해질, 및 상기 전해질을 포함하는 리튬전지

(57) 요약

이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록을 포함하는 제1 도메인, 및 비전도성 중합체(non-conducting polymer) 및 유무기 실리콘 구조체의 블록을 포함하는 제2 도메인을 포함하고, 상기 유무기 실리콘 구조체가 상기 비전도성 중합체의 주쇄와 연결된 측쇄에 도입된 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 이를 포함하는 전해질, 및 상기 전해질을 포함하는 리튬전지가 개시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이제남

인천광역시 남동구 논현로 235, 1005동 1002호 (논현동, 별빛마을웰카운티아파트)

장원석

서울특별시 송파구 올림픽로4길 42, 10동 606호 (잠실동, 우성아파트)

최홍수

서울특별시 구로구 경인로65길 16-15, 1101동 701호 (신도림동, 신도림4차e편한세상)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

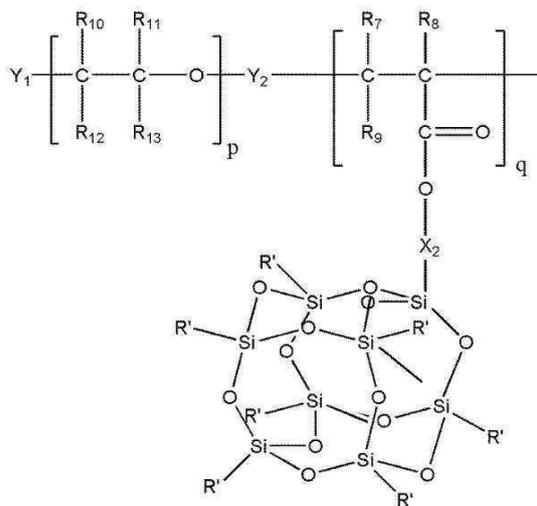
청구항 4

삭제

청구항 5

하기 화학식 3 내지 화학식 5 중 하나 이상으로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

p는 2 내지 25이고 q는 2 내지 25이며,

R'는 수소원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 에틸렌옥사이드기(ethyleneoxide), 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기(acrylate), 치환 또는 비치환된 메타크릴레이트기(methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기(oxetane)로부터 선택된 1종 이상이고,

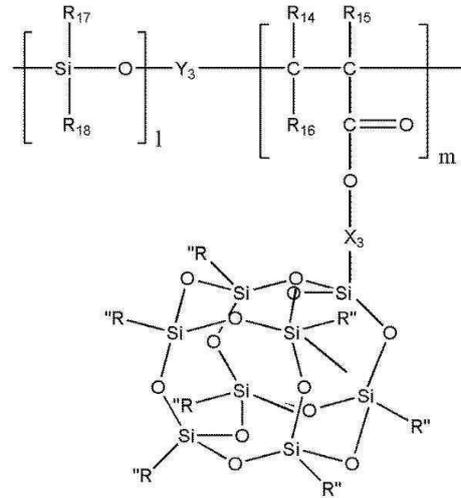
R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상이고,

X₂는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기이고,

Y₁은 수소원자, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상이고,

Y₂는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카르보닐알킬렌기로부터 선택된 1종 이상이다.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

1은 2 내지 25이고 m은 2 내지 25이며,

R"는 수소원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 에틸렌옥사이드기(ethyleneoxide), 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기(acrylate), 치환 또는 비치환된 메타크릴레이트기(methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기(oxetane)로부터 선택된 1종 이상이고,

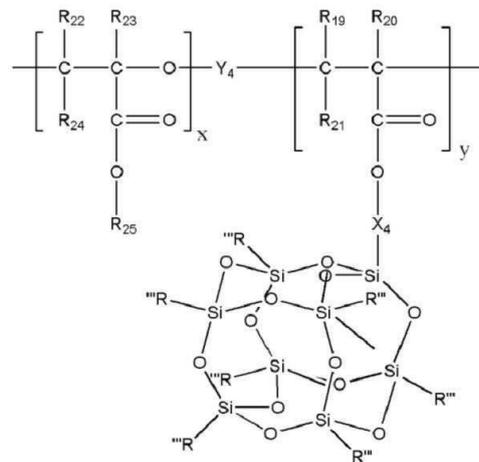
R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, 및 R₁₈은 서로 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상이고,

X₃는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기이고,

Y₃는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카르보닐알킬렌기, 및

$R'_a-C(=O)-R'_b$ 로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 R'_a 및 R'_b는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

x는 2 내지 25이고 y는 2 내지 25이며,

R''는 수소원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 에틸렌옥사이드기(ethyleneoxide), 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기(acrylate), 치환 또는 비치환된 메타크릴레이트기(methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기(oxetane)로부터 선택된 1종 이상이고,

R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, 및 R₂₅는 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상이고,

X₄는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기이고,

Y₄는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카르보닐알킬렌기로부터 선택된 1종 이상이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체가 디블록 공중합체 또는 트리블록 공중합체를 포함하는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체.

청구항 9

고분자 매트릭스;

상기 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체; 및 리튬염;을 포함하는 전해질.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 고분자 매트릭스가 호모중합체 또는 블록 공중합체를 포함하는 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 호모중합체가 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 전해질.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 블록 공중합체가

이온 전도성 중합체 블록을 포함하는 제3 도메인; 및

상기 제3 도메인에 인접하는 비전도성 중합체 블록을 포함하는 제4 도메인;을 포함하는 전해질.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 디블록 공중합체 또는 트리블록 공중합체를 포함하는 전해질.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 선형 블록 공중합체 또는 분지형(branched) 블록 공중합체를 포함하는

전해질.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 전해질의 고분자 매트릭스가 블록 공중합체이고 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체가 제3 도메인 내에 포함되는 전해질.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 제3 도메인에 포함된 이온 전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)이 적어도 10,000달톤(Daltons)인 전해질.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 제3 도메인에 포함된 비전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)이 적어도 10,000달톤인 전해질.

청구항 18

제9항에 있어서, 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체에 포함된 유무기 실리콘 구조체의 함량이 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대하여 2 중량% 내지 10 중량%인 전해질.

청구항 19

제9항에 있어서, 상기 전해질이 유기용매, 이온성 액체, 올리고머, 및 무기입자 중 적어도 1종 이상을 더 포함하는 전해질.

청구항 20

제9항에 있어서, 상기 전해질이 겔상(gel phase) 또는 고체상(solid phase)의 막인 전해질.

청구항 21

양극 활물질을 포함하는 양극;
 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 음극; 및
 상기 양극과 음극 사이에 전해질;을 포함하며,
 상기 전해질이 제9항에 따른 전해질을 포함하는 리튬전지.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 음극이 리튬금속 또는 상기 리튬금속과의 합금을 포함하는 리튬전지.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 리튬전지가 상기 음극 표면의 일부 또는 전부에 형성되거나 또는 상기 음극과 전해질 사이에 별개로 배치된 보호층(protective layer)을 더 포함하는 리튬전지.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 보호층이 단층 또는 2층 이상의 다층인 리튬전지.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 보호층이 고분자 매트릭스, 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 및 리튬염을 포함하고,

상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체가

이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록을 포함하는 제1 도메인, 및 비전도성 중합체(non-conducting polymer) 및 유무기 실리콘 구조체의 블록을 포함하는 제2 도메인을 포함하고, 상기 유무기 실리콘

구조체가 상기 비전도성 중합체의 주쇄와 연결된 측쇄에 도입된 리튬전지.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 보호층이 겔상(gel phase) 또는 고체상(solid phase)의 막인 리튬전지.

청구항 27

제21항에 있어서, 상기 리튬전지가 리튬금속전지인 리튬전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 이를 포함하는 전해질, 및 상기 전해질을 포함하는 리튬전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가질 수 있어 다양한 용도에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV) 등의 분야에서 사용될 수 있다. 전기자동차에 사용되기 위해서는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하고 장시간 사용되어야 한다.

[0003] 그 중에서, 특히 고분자 전해질을 포함하는 리튬전지는 고에너지 밀도와 방전전압으로 인해 연구가 가장 많이 진행되고 있다. 고분자 전해질 중 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide; PEO)가 가장 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나 폴리에틸렌 옥사이드를 사용하는 고분자 전해질의 경우, 60? 이상의 고온에서 비교적 높은 10^{-4} S/cm의 이온 전도도를 나타내지만, 상온에서 이온 전도도가 10^{-4} S/cm까지 낮아질 수 있다. 또한 폴리에틸렌 옥사이드를 사용하는 고분자 전해질은 기계적 물성이 약하며 전기화학적 안정성도 3.8V 미만으로 낮게 될 수 있다.

[0005] 따라서 비교적 낮은 온도 또는 상온에서 높은 이온 전도도 및 리튬 이온 이동도를 확보함과 동시에 높은 기계적 물성을 가질 수 있는 신규한 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체 및 이를 포함하는 전해질과, 전기화학적 안정성 및 수명 특성을 개선시킬 수 있는 리튬전지에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 측면은 상온에서 높은 이온 전도도 및 리튬 이온 이동도를 확보함과 동시에 높은 기계적 물성을 가질 수 있는 신규한 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

[0007] 다른 측면은 상기 신규한 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체를 포함하는 전해질을 제공하는 것이다.

[0008] 또다른 측면은 상기 전해질을 포함하여 전기화학적 안정성 및 수명 특성을 개선시킬 수 있는 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에 따라,

[0010] 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록을 포함하는 제1 도메인; 및

[0011] 비전도성 중합체(non-conducting polymer) 및 유무기 실리콘 구조체의 블록을 포함하는 제2 도메인;을 포함하고,

[0012] 상기 유무기 실리콘 구조체가 상기 비전도성 중합체의 주쇄와 연결된 측쇄에 도입된 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체가 제공된다.

[0013] 다른 측면에 따라,

[0014] 고분자 매트릭스;

- [0015] 전술한 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체; 및
- [0016] 리튬염;을 포함하는 전해질이 제공된다.
- [0017] 또다른 측면에 따라,
- [0018] 양극 활물질을 포함하는 양극;
- [0019] 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 음극; 및
- [0020] 상기 양극과 음극 사이에 전해질; 을 포함하며,
- [0021] 상기 전해질이 전술한 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0022] 일 측면에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 상온에서 높은 이온 전도도 및 리튬 이온 이동도를 확보함과 동시에 높은 기계적 물성을 가지며 이를 포함하는 전해질 및 리튬전지는 전기화학적 안정성 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 일 구현예에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체의 모식도이다.
- 도 2는 일 구현예에 따른 전해질에 포함된 고분자 매트릭스의 모식도이다.
- 도 3은 일 구현예에 따른 리튬금속전지의 모식도이다.
- 도 4a 내지 도 4e는 각각 실시예 1, 실시예 3, 및 비교예 1에 따른 전해질과, 참고예 1에 따른 고분자 매트릭스 용액 및 참고예 2에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과이다.
- 도 5a 내지 도 5e는 각각 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3에 따른 전해질의 인장강도를 각각 측정하여 기계적 물성을 평가한 결과이다.
- 도 6a 및 도 6b는 실시예 1, 및 비교예 1에 따른 전해질을 포함하는 리튬전지에 대하여 60℃에서 선형주사전압법(Linear sweep voltammetry; LSV)을 이용하여 전기화학적 안정성을 평가한 결과이다.
- 도 7은 실시예 1, 비교예 4, 및 비교예 5에 따른 전해질을 포함하는 리튬전지에 대하여 0.05C로 0.18mA, 25℃에서 수명 특성을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 일 구현예에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 이를 포함하는 전해질, 및 상기 전해질을 포함하는 리튬전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0025] 도 1은 일 구현예에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(10)의 모식도이다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 일 측면에 따른 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(10)는 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록을 포함하는 제1 도메인(1), 및 비전도성 중합체(non-conducting polymer) 및 유무기 실리콘 구조체(3)의 블록을 포함하는 제2 도메인(2)을 포함하고, 상기 유무기 실리콘 구조체(3)는 상기 비전도성 중합체의 주쇄와 연결된 측쇄에 도입될 수 있다.
- [0027] 일반적으로 고분자 전해질에 무기입자가 첨가되는 경우 기계적 물성은 강화되나 분산도 및 계면저항이 증가하면서 이온 전도도가 감소하게 된다. 이로 인해 무기입자가 포함된 고분자 전해질을 포함하는 리튬전지의 전기화학적 안정성 및 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 약 1 nm 내지 5nm 크기의 유기물의 성질과 무기물의 성질을 모두 가지며, 케이지형-유사한 구조로 선형, 환형, 큐브형, 육각형, 팔각형 등의 다양한 구조를 가질 수 있는 유무기 실리콘 구조체를 함유하는 블록 공중합체이다.
- [0029] 상기 유무기 실리콘 구조체가 상기 제2 도메인에 포함된 비전도성 중합체의 주쇄의 말단에 도입되거나 또는 상기 제1 도메인과 제2 도메인 사이의 연결지점(junction)에 도입될 수 있다. 이러한 유무기 실리콘 구조체를 함

(methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기(oxetane)로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

[0043] R₄, R₅, 및 R₆은 서로 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

[0044] X₁은 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기일 수 있고,

[0045] 상기 블록의 수평균분자량(Mn)은 10,000 내지 400,000일 수 있다. 상기 블록의 수평균분자량(Mn)은 예를 들어, 10,000 내지 350,000일 수 있다. 상기 블록의 수평균분자량(Mn)은 예를 들어, 10,000 내지 300,000일 수 있다.

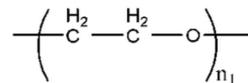
[0046] 이하, 상기 화학식 2에서 사용된 치환기의 정의에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0047] 상기 화학식에서 사용되는 알킬기, 알콕시기, 알킬렌기, 에틸렌옥사이드기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기(methacrylate), 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 옥세탄기(oxetane)가 갖는 "치환된"에서의 "치환"은 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CCF₃, CHCF₂, CH₂F, CCl₃ 등), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20의 알케닐기, C2-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환된 것을 의미한다.

[0048] 상기 화학식에서 사용되는 "C1-C20 알킬기"의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, ter-부틸, neo-부틸, iso-아밀, 또는 헥실 등을 들 수 있다.

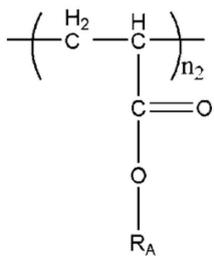
[0049] 상기 화학식에서 사용되는 "C1-C20 알콕시기"의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시 등을 들 수 있다.

[0050] 상기 화학식에서 사용되는 "C1-C20 알킬렌기"의 구체적인 예로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, sec-부틸렌, ter-부틸렌, neo-부틸렌, iso-아밀렌, 또는 헥실렌 등을 들 수 있다.



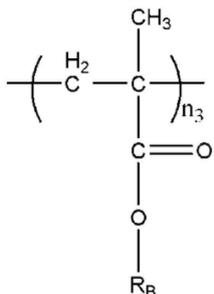
[0051] 상기 화학식에서 사용되는 "에틸렌옥사이드기"의 구체적인 예로는 (여기서, n₁은 1 내지 5의 정수) 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 화학식에서 사용되는 "아크릴레이트기"의 구체적인 예로는



[0053] (여기서, n₂는 1 내지 5의 정수이고, R_A는 수소원자, 할로젠 원자, C1-C5의 알킬기, 또는 C6-C10의 아릴기임) 등을 들 수 있다.

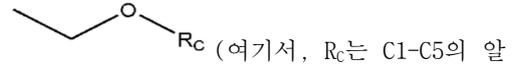
[0055] 상기 화학식에서 사용되는 "메타크릴레이트기"의 구체적인 예로는



[0056]

[0057] (여기서, n_3 는 1 내지 5의 정수이고, R_B 는 수소원자, 할로겐 원자, C1-C5의 알킬기, 또는 C6-C10의 아릴기임) 등을 들 수 있다.

[0058] 상기 화학식에서 사용되는 "글리시딜에테르기"의 구체적인 예로는



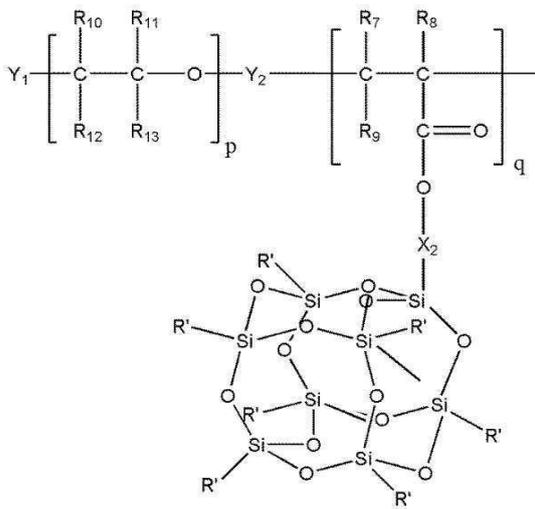
[0059] 상기 화학식에서 사용되는 "옥세탄기"의 구체적인 예로는



[0060] 상기 R은 에폭시기 또는 비닐에테르기 등을 포함할 수도 있다.

[0061] 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 하기 화학식 3 내지 화학식 5 중 하나 이상으로 표시될 수 있다:

[화학식 3]



[0063]

[0064] 상기 화학식 3에서,

[0065] p 는 2 내지 25일 수 있고 q 는 2 내지 25일 수 있으며,

[0066] R' 는 수소원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 에틸렌옥사이드기 (ethyleneoxide), 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기(acrylate), 치환 또는 비치환된 메타크릴레이트기 (methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기 (oxetane)로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

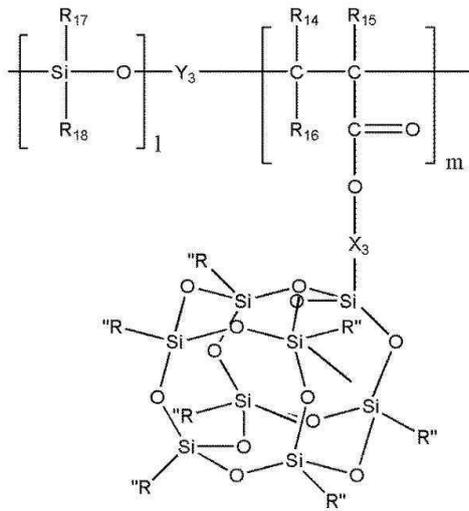
[0067] $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$, 및 R_{13} 은 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

[0068] X_2 는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기일 수 있고,

[0069] Y_1 은 수소원자, 할로겐원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로 부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

[0070] Y_2 는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카르보닐알킬렌기로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0071] [화학식 4]



[0072]

[0073] 상기 화학식 4에서,

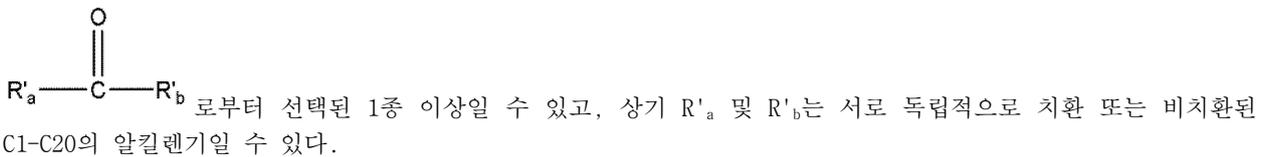
[0074] 1은 2 내지 25일 수 있고 m은 2 내지 25일 수 있으며,

[0075] R"는 수소원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 에틸렌옥사이드기(ethyleneoxide), 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기(acrylate), 치환 또는 비치환된 메타크릴레이트기(methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기(oxetane)로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

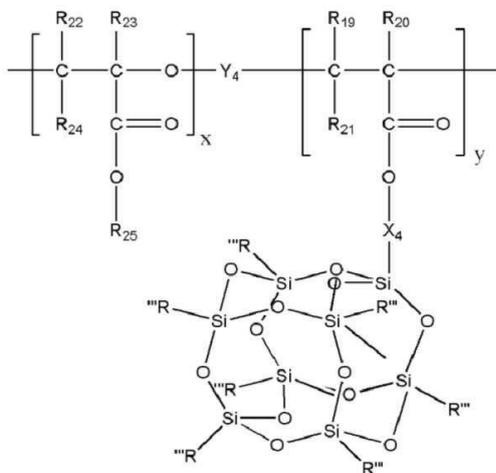
[0076] R14, R15, R16, R17, 및 R18은 서로 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,

[0077] X3는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기일 수 있고,

[0078] Y3는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카르보닐알킬렌기, 및



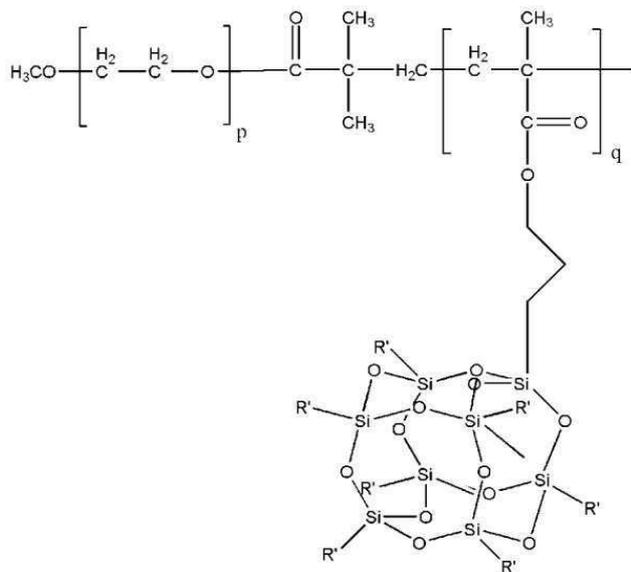
[0079] [화학식 5]



[0080]

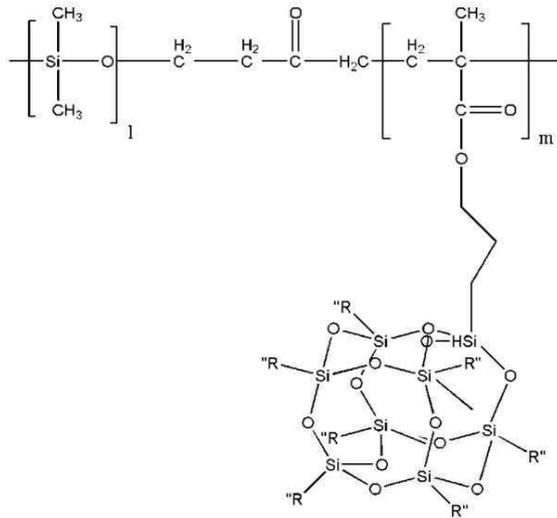
[0081] 상기 화학식 5에서,

- [0082] x는 2 내지 25일 수 있고 y는 2 내지 25일 수 있으며,
- [0083] R''는 수소원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 에틸렌옥사이드(ethyleneoxide), 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기(acrylate), 치환 또는 비치환된 메타크릴레이트기(methacrylate), 치환 또는 비치환된 글리시딜에테르기(glycidyl ether), 및 치환 또는 비치환된 옥세탄기(oxetane)로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,
- [0084] R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, 및 R₂₅는 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기로부터 선택된 1종 이상일 수 있고,
- [0085] X₄는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬렌기일 수 있고,
- [0086] Y₄는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카르보닐알킬렌기로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0087] 상기 화학식 3에서 사용되는 "C1-C20의 카르보닐알킬렌기"의 구체적인 예로는 카르보닐메틸렌, 카르보닐에틸렌, 카르보닐프로필렌, 카르보닐부틸렌, 카르보닐이소부틸렌, 또는 카르보닐 t-부틸렌 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기 화학식 3 내지 5에서 사용되는 치환기의 정의에 관하여서는 상기 화학식 2에서 정의된 치환기의 정의와 동일하다. 상기 R', R'', 및 R'''는 각각 에폭시기 또는 비닐에테르기 등을 포함할 수도 있다.
- [0089] 예를 들어, 상기 화학식 3으로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 유무기 실리콘 함유 블록 공중합체일 수 있다:
- [0090] [화학식 3a]



- [0091]
- [0092] 상기 화학식 3a에서,
- [0093] p는 2 내지 25이고, q는 2 내지 25이며,
- [0094] R'는 이소부틸이다.
- [0095] 예를 들어, 상기 화학식 4로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 하기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 함유 블록 공중합체일 수 있다:

[0096] [화학식 4a]



[0097]

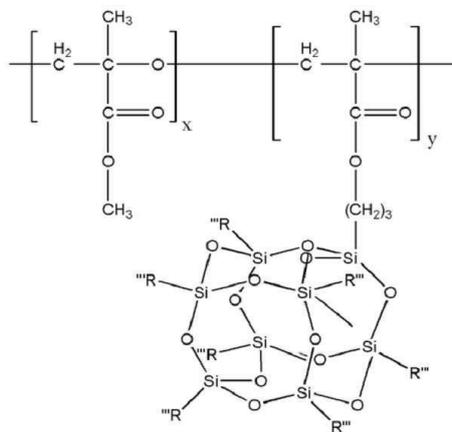
[0098] 상기 화학식 4a에서,

[0099] l은 2 내지 25이고, m은 2 내지 25이며,

[0100] R"는 이소부틸이다.

[0101] 예를 들어, 상기 화학식 5로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 하기 화학식 5a로 표시되는 유무기 실리콘 함유 블록 공중합체일 수 있다:

[0102] [화학식 5a]



[0103]

[0104] 상기 화학식 5a에서,

[0105] x는 2 내지 25이고, y는 2 내지 25이며,

[0106] R'''는 이소부틸이다.

[0107] 상기 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록은 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 블록, 폴리실록산(polysiloxane) 블록, 폴리프로필렌 옥사이드(PPO) 블록, 폴리에틸렌 옥사이드가 그래프트된 폴리메틸메타크릴레이트(PEO grafted PMMA) 블록, 및 폴리실록산이 그래프트된 폴리메틸메타크릴레이트(polysiloxane grafted PMMA) 블록으로부터 선택될 수 있다.

[0108] 상기 비전도성 중합체 블록은 폴리스티렌(PS) 블록, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 블록, 폴리프로필렌메타크릴레이트 블록, 폴리 n-부틸메타크릴레이트 블록, 폴리-t-부틸메타크릴레이트 블록, 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine) 블록, 폴리이미드(polyimide) 블록, 폴리에틸렌(polyethylene) 블록, 폴리프로필렌(polypropylene) 블록, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 블록, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 블록, 및 폴리디메틸실록산(PDMS) 블록으로부터 선택될 수 있다.

- [0109] 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 디블록 공중합체, 또는 트리블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 예를 들어, AB 디블록 공중합체, ABA 트리블록 공중합체, 또는 ABA' 트리블록 공중합체 등을 포함할 수 있다. 상기 A'는 A와 유사한 이온 전도성 중합체 블록 또는 비전도성 중합체 블록일 수 있다.
- [0110] 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS)-폴리실록산(polysiloxane), 폴리실록산(polysiloxane)-폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS)-폴리에틸렌(PEO)-폴리스티렌(PS), 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리프로필렌 옥사이드(PPO)-폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 상기 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록 및 상기 비전도성 중합체 블록의 범위 내에서 다양한 조합이 가능하다.
- [0111] 다른 측면에 따른 전해질은 고분자 매트릭스, 상기 전술한 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 및 리튬 염을 포함할 수 있다. 상기 전해질은 분산도가 개선될 뿐만 아니라 이온 전도 채널의 기계적 강도가 개선될 수 있다. 이에 따라 상온에서 높은 이온 전도도 및 리튬 이온 이동도를 확보함과 동시에 높은 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0112] 상기 고분자 매트릭스는 호모중합체 또는 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 호모중합체는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 블록 공중합체는 이온 전도성 중합체 블록을 포함하는 제3 도메인, 및 상기 제3 도메인에 인접하는 비전도성 중합체 블록을 포함하는 제4 도메인을 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 제3 도메인에 포함된 이온 전도성 중합체 블록은 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 블록, 폴리실록산(polysiloxane) 블록, 폴리프로필렌 옥사이드(PPO) 블록, 폴리에틸렌 옥사이드가 그래프트된 폴리메틸메타크릴레이트(PEO grafted PMMA) 블록, 및 폴리실록산이 그래프트된 폴리메틸메타크릴레이트(polysiloxane grafted PMMA) 블록으로부터 선택될 수 있다.
- [0115] 상기 제3 도메인에 포함된 비전도성 중합체 블록은 예를 들어, 폴리스티렌(PS) 블록, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 블록, 폴리프로필렌메타크릴레이트 블록, 폴리 n-부틸메타크릴레이트 블록, 폴리-t-부틸메타크릴레이트 블록, 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine) 블록, 폴리이미드(polyimide) 블록, 폴리에틸렌(polyethylene) 블록, 폴리프로필렌(polypropylene) 블록, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 블록, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 블록, 및 폴리디메틸실록산(PDMS) 블록으로부터 선택될 수 있다.
- [0116] 상기 블록 공중합체는 디블록 공중합체 또는 트리블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체는 예를 들어, AB 디블록 공중합체, ABA 트리블록 공중합체, 또는 ABA' 트리블록 공중합체 등을 포함할 수 있다. 상기 A'는 A와 유사한 이온 전도성 중합체 블록 또는 비전도성 중합체 블록일 수 있다.
- [0117] 상기 블록 공중합체는 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS)-폴리실록산(polysiloxane), 폴리실록산(polysiloxane)-폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS)-폴리에틸렌(PEO)-폴리스티렌(PS), 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)-폴리프로필렌 옥사이드(PPO)-폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 상기 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록 및 상기 비전도성 중합체 블록의 범위 내에서 다양한 조합이 가능하다.
- [0118] 상기 블록 공중합체는 선형 블록 공중합체 또는 분지형(branched) 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체의 형태는 라멜라(lamellar)형, 원통형, 또는 자이로이드(gyroid)형 등을 포함할 수 있다. 상기 분지형 블록 공중합체의 형태는 예를 들어, 그래프트 중합체, 별 모양(star-shaped) 중합체, 빗살(comb) 중합체, 브러쉬(brush) 중합체, 또는 중합체 네트워크(polymer network) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 당해 기술분야에서 분지형 블록 공중합체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0119] 도 2는 일 구현예에 따른 전해질에 포함된 고분자 매트릭스의 모식도이다.
- [0120] 도 2를 참조하면, 전해질에 포함된 고분자 매트릭스(20)는 블록 공중합체이고 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(14)가 제3 도메인(12) 내에 포함되고 리튬 이온(13)이 이동하고 있다.

- [0121] 상기 제3 도메인 사이즈(D₃)는 10nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제3 도메인 사이즈(D₃)는 20nm 내지 90nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제3 도메인 사이즈(D₃)는 20nm 내지 80nm일 수 있다. 도메인 사이즈는 일반적으로 투과전자현미경(transmission electron microscopy)을 이용하거나 또는 소각 X-선 산란(Small Angle X-ray Scattering: SAXS) 등을 이용하여 결정될 수 있다.
- [0122] 상기 제3 도메인에 포함된 이온 전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)은 적어도 10,000달톤(Daltons)일 수 있다. 예를 들어, 상기 이온 전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)은 10,000 달톤 내지 500,000달톤일 수 있다. 예를 들어, 상기 이온 전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)은 10,000 달톤 내지 100,000달톤일 수 있다. 상기 범위 내의 수평균분자량(Mn)을 갖는 이온 전도성 중합체 블록은 적절한 사슬의 길이, 즉 중합도를 가질 수 있어 이온 전도도가 개선될 수 있다.
- [0123] 상기 제3도메인에 포함된 비전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)은 적어도 10,000달톤일 수 있다. 예를 들어, 상기 비전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)은 10,000 달톤 내지 500,000달톤일 수 있다. 예를 들어, 상기 비전도성 중합체 블록의 수평균분자량(Mn)은 10,000 달톤 내지 400,000달톤일 수 있다. 상기 범위 내의 수평균분자량(Mn)을 갖는 비전도성 중합체 블록은 적절한 사슬의 길이, 즉 중합도를 가질 수 있어 기계적 물성이 개선될 수 있다.
- [0124] 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체에 포함된 유무기 실리콘 구조체의 함량은 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대하여 2중량% 내지 10중량%일 수 있고, 예를 들어 2중량% 내지 8중량%일 수 있고, 예를 들어 2중량% 내지 5중량%일 수 있다. 상기 유무기 실리콘 구조체의 함량이 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대하여 10중량% 초과를 갖는다면 기계적 물성을 강화되나 이온 전도도의 효과가 저하될 수 있고, 상기 유무기 실리콘 구조체의 함량이 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대하여 2중량% 미만을 갖는다면 이온 전도도의 개선 및 기계적 물성 강화의 효과가 없다.
- [0125] 상기 전해질은 유기용매, 이온성 액체, 올리고머, 및 무기입자 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0126] 상기 유기용매는 예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate; FEC), 및 2, 2-디메톡시-2-페닐아세토폰(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone; DMP)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 전해질의 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있다. 그러나 상기 유기용매의 종류에 대해서는 이에 제한되지 않고 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 유기용매의 사용이 모두 가능하다.
- [0127] 상기 유기용매의 함량은 전해질 총 중량의 1중량% 내지 20중량%일 수 있고, 예를 들어, 2중량% 내지 20중량%일 수 있고, 예를 들어, 5중량% 내지 20중량%일 수 있다. 상기 함량의 범위 내에서 전지 성능에 필요한 이온 전도도 및 기계적 물성 확보가 가능하다.
- [0128] 상기 이온성 액체는 피롤리디늄계, 피리디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 및 암모늄계로부터 선택된 1종 이상의 양이온과 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 브로마이드, 클로라이드, 디시아나미드(dicyanamide), 헥사플루오로포스페이트, 포스페이트, 설페이트, 아이오다이드(iodide), 설포네이트(sulfonate), 니트레이트, 테트라플루오로보레이트, 티오시아네이트, 및 트리플레이트계(triflate-based)로부터 선택된 1종 이상의 음이온을 포함할 수 있다. 또한 적절한 관능기로 관능화된 이온성 액체를 포함할 수 있다. 상기 이온성 액체는 블록 공중합체에 추가되어 이온 전도도를 보다 향상시킬 수 있으며 상기 이온성 액체를 포함하는 리튬전지의 용량을 확보하는 역할을 한다.
- [0129] 상기 이온성 액체/리튬 이온의 몰비(IL/Li)는 0.1 내지 2.0일 수 있다. 예를 들어, 상기 이온성 액체/리튬 이온의 몰비(IL/Li)는 0.2 내지 1.8일 수 있다. 예를 들어, 상기 이온성 액체/리튬 이온의 몰비(IL/Li)는 0.4 내지 1.5일 수 있다. 상기 범위 내의 몰비를 갖는 이온성 액체는 이온 이동도, 즉 리튬 이온 이동도를 보완할 수 있으며 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 또한 상기 범위 내의 몰비를 갖는 상기 이온성 액체는 음극 표면에 리튬 덴드라이트 성장 억제제를 위한 기계적 물성을 확보할 수 있다.
- [0130] 상기 올리고머는 에틸렌 옥사이드 반복단위를 포함할 수 있고, 수평균분자량(Mn)은 200달톤 내지 2000달톤일 수 있다. 상기 올리고머는 예를 들어, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether; PEGDME, polyglyme), 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(tetra(ethylene glycol) dimethyl ether; TEGDME, tetraglyme), 폴리트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(tri(ethylene glycol) dimethyl ether, triglyme), 폴리(에틸렌 글리콜) 디라우레이트(poly(ethylene glycol) dilaurate; PEGDL), 폴리(에틸렌

글리콜) 모노아크릴레이트(poly(ethylene glycol) monoacrylate; PEGMA), 폴리(디에틸렌글리콜) 디메틸 에테르(poly(diethylene glycol) dimethyl ether; PDEGDME), 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate; PEGDA)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0131] 상기 올리고머의 함량은 전해질 총 중량의 5중량% 내지 50중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 올리고머의 함량은 전해질 총 중량의 10중량% 내지 40중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 올리고머의 함량은 전해질 총 중량의 15중량% 내지 30중량%일 수 있다. 상기 범위 내의 함량을 갖는 올리고머는 리튬 이온 이동도를 향상시킬 수 있다.
- [0132] 상기 무기입자는 SiO₂, TiO₂, ZnO, Al₂O₃, BaTiO₃, 및 금속-유기 골격 구조체(Metal-Organic Framework: MOF)로부터 선택된 1종 이상의 무기입자를 포함할 수 있다.
- [0133] 상기 무기입자의 평균 입경은 예를 들어, 5nm 내지 100nm일 수 있고, 예를 들어 5nm 내지 90nm일 수 있다. 또한 적절한 관능기로 관능화된 무기입자를 포함할 수 있다. 상기 무기입자는 기계적 물성을 강화시킬 수 있다.
- [0134] 상기 금속-유기 골격 구조체는 결정성 화합물이며, 예를 들어 다공성 결정성 화합물일 수 있다. 상기 금속-유기 골격 구조체는 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와의 사이의 화학 결합으로 형성될 수 있다.
- [0135] 상기 유기 골격 구조체를 형성하는 금속 이온은 배위결합 또는 공유결합을 하는데 유리한 금속 이온이면 사용할 수 있다. 상기 금속 이온은, 예를 들어, Zn²⁺, Ti⁴⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Zr⁴⁺, Cu¹⁺, Cu²⁺, 및 Cu³⁺으로부터 선택된 1종 이상 또는 상기 금속 이온을 포함하는 산소이온 브리지형 금속 클러스터 이온(oxo-centered metal cluster ion)을 포함할 수 있다. 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 바이덴테이트, 트리덴테이트 등일 수 있다. 예를 들어, 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 이미다졸계 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 예로는, 벤젠디카르복실산, 벤젠트리카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 비페닐디카르복실산, 또는 트리페닐디카르복실산을 포함할 수 있다. 상기 유기 리간드의 함량은 상기 금속 이온 대비 1몰 이상일 수 있다.
- [0136] 상기 무기입자의 함량은 전해질 총 중량의 1중량% 내지 40중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 함량은 전해질 총 중량의 2중량% 내지 20중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 함량은 전해질 총 중량의 5중량% 내지 12중량%일 수 있다. 상기 범위 내의 함량을 갖는 무기입자는 전지 성능에 필요한 기계적 물성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 균일하게 분산될 수 있으며 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0137] 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI), LiBF₄, LiPF₆, 리튬 비스[1, 2-옥살라토(2-)-0, 0' 보레이트(lithium bis[1, 2-oxalato(2-)-0, 0' borate; LiBOB), 및 LiClO₄로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되지 않고 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 리튬염이 모두 가능하다. 상기 리튬염의 함량은 유기물 복합체 1몰을 기준으로 하여 0.01몰 내지 3몰일 수 있다. 상기 범위 내의 함량을 갖는 리튬염은 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있게 하고 이를 포함하는 전해질이 적절한 이온 전도도 및 점도를 가질 수 있게 한다. 상기 이온성 액체, 올리고머, 무기입자, 및 리튬염은 모두 제3 도메인 내에 도입될 수 있다.
- [0138] 상기 전해질은 겔상(gel phase) 또는 고체상(solid phase)의 막일 수 있다. 경우에 따라, 상기 전해질은 시트(sheet) 형태의 전해질 또는 필름 형태의 전해질을 포함할 수 있다.
- [0139] 상기 전해질막의 두께는 100 μ m 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질막의 두께는 80 μ m 이하일 수 있고, 예를 들어, 전해질막의 두께는 60 μ m 이하일 수 있다. 상기 전해질은 높은 이온 전도도 및 기계적 물성을 동시에 가질 수 있으며 계면 특성이 향상될 수 있다. 이로 인해, 상기 전해질을 포함하는 리튬전지는 전기화학적으로 안정될 수 있으며 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0140] 다른 측면에 따른 리튬전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 전술한 전해질을 포함할 수 있다.
- [0141] 상기 리튬전지는, 예를 들어 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [0142] 먼저, 상기 양극은 다음과 같이 제조될 수 있다.

- [0143] 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 준비한다. 상기 양극 활물질 조성물을 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극 활물질층이 형성된 양극을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션하여 양극 활물질층이 형성된 양극을 제조할 수 있다.
- [0144] 상기 양극 활물질은 당해 기술분야에서 양극에 사용될 수 있는 것으로서 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 것이라면 모두 가능하다. 상기 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 양극 활물질은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiQO_2 ; LiQS_2 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0145] 상기 도전재로는 카본 블랙, 흑연, 미립자 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 탄소나노튜브, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술 분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0146] 결합제는 예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 전술한 고분자들의 혼합물, 또는 스티렌 부타디엔 고무계 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0147] 또한, 결합제로서 예를 들어, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸히드록시에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 다당류 및 그의 유도체; 페놀수지; 멜라민수지; 폴리우레탄수지; 요소수지; 폴리아미드수지; 폴리아미드수지; 폴리아미드이미드수지; 석유피치; 석탄피치 등도 사용될 수 있다. 결합제로서 복수의 결합제가 사용될 수 있다. 상기 결합제는 전극 합제에서의 증점제로서 사용될 수도 있다.
- [0148] 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0149] 상기 집전체는, 예를 들어, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리, 금, 은, 백금, 알루미늄 합금 또는 스테인리스 등의 금속, 예를 들어 탄소 소재, 활성탄 섬유, 니켈, 알루미늄, 아연, 구리, 주석, 납 또는 이들 합금을 플라즈마 용사, 아크 용사함으로써 형성된 것, 예를 들면 고무 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS) 등 수지에 도전재를 분산시킨 도전성 필름 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄, 니켈 또는 스테인리스 등이 사용될 수 있다. 특히, 박막으로 가공하기 쉽고 저렴하다는 점에서 알루미늄이 사용될 수 있다. 집전체의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 박막상, 평판상, 메쉬상, 네트상, 편칭상 또는 엠보싱상인 것 또는 이들을 조합한 것(예를 들면, 메쉬상 평판 등) 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 집전체 표면에 에칭 처리에 의한 요철을 형성시킬 수도 있다.
- [0150] 상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제, 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다. 경우에 따라서는 상기 양극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

- [0151] 상기 음극은 양극 활물질 또는/및 양극 활물질 대신에 음극 활물질이 사용되는 것을 제외하고는 양극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다.
- [0152] 예를 들어, 상기 음극은 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0153] 상술한 양극 제조시와 마찬가지로, 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조하며, 이를 집전체에 직접 코팅하여 음극을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 음극 활물질 조성물을 별도의 지지체에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 집전체에 라미네이션하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0154] 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속물질, 전이 금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리 가능한 물질 등을 사용할 수 있다.
- [0155] 상기 전이 금속 산화물의 구체적인 예로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등이 있고, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질의 예로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합인 것이다.
- [0156] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 카본 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 카본계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 카본, 비정질 카본 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 카본의 예로는 무정형, 판상, 플레이크(flake)상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 카본의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0157] 그러나, 상기 음극 활물질은 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 음극 활물질로 사용될 수 있는 것으로서 리튬 이온의 포함 및 불포함이 가능한 음극에 사용가능한 음극 활물질이라면 모두 가능하다.
- [0158] 음극 집전체로서 재질, 형상, 제조방법 등에 의해 제한되지 않고, 임의의 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 두께 10~100 μ m의 동박, 두께 10~100 μ m, 구멍 지름 0.1~10 mm의 동제 천공박, 확장 메탈, 또는 발포 금속판 등이 사용될 수 있다. 음극 집전체의 재질은 구리 외에, 스텐레스, 티탄, 니켈 등이 사용될 수 있다.
- [0159] 음극 활물질 조성물에서 도전재, 결합제, 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는 상기 양극 활물질 조성물 및 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0160] 상기 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0161] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0162] 상기 전해질은 전술한 전해질을 포함할 수 있다. 상기 전해질은 겔상(gel phase) 전해질 또는 고체상(solid phase)의 전해질막을 포함할 수 있다. 경우에 따라, 상기 전해질은 시트(sheet) 형태의 전해질 또는 필름 형태의 전해질을 포함할 수 있다. 상기 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0163] 상기 리튬전지는 상기 음극 표면의 일부 또는 전부에 형성되거나 또는 상기 음극과 전해질 사이에 별개로 배치된 보호층(protective layer)을 더 포함할 수 있다.
- [0164] 상기 보호층은 음극과 전해질의 접촉으로 인한 리튬 덴드라이트 성장을 억제할 뿐만 아니라 계면 특성을 향상시켜 이러한 보호층을 포함하는 리튬전지의 전기화학적 안정성 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0165] 상기 보호층은 단층 또는 2층 이상의 다층일 수 있다.
- [0166] 상기 보호층은 고분자 매트릭스, 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 및 리튬염을 포함하고, 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록을 포함하는 제1 도

메인, 및 비전도성 중합체(non-conducting polymer) 및 유무기 실리콘 구조체의 블록을 포함하는 제2 도메인을 포함하고, 상기 유무기 실리콘 구조체는 상기 비전도성 중합체의 주쇄와 연결된 측쇄에 도입될 수 있다. 상기 보호층은 전술한 전해질막과 동일한 성분 및 구조일 수 있다.

- [0167] 상기 보호층은 겔상(gel phase) 또는 고체상(solid phase)의 막일 수 있다. 상기 막의 두께는 100 μ m 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 막의 두께는 50 μ m 이하일 수 있고, 예를 들어, 상기 막의 두께는 10 μ m 이하일 수 있고, 상기 막의 두께는 2 μ m 이하일 수 있다.
- [0168] 상기 리튬전지의 작동전압은 4.5V \pm 0.5V일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지의 작동전압은 4.5V 내지 5.0V일 수 있다. 상기 리튬전지는 원통형, 각형, 또는 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 대형 박막형 전지일 수 있다. 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머전지가 완성된다. 또한, 상기 전지 구조체는 복수 개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0169] 일 구현예에 따른 리튬전지는 리튬금속전지일 수 있다.
- [0170] 상기 리튬전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 리튬 이온의 포함 및 불포함이 가능한 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 전해질을 포함하며, 상기 전해질은 액체 전해질을 포함할 수 있다.
- [0171] 도 3은 일 구현예에 따른 리튬금속전지(30)의 모식도이다.
- [0172] 리튬금속전지(30)는 리튬금속 또는 리튬금속과의 합금의 음극(25), 양극 집전체(21) 위에 양극 활물질(22)을 포함하는 양극(26), 및 음극(25)과 양극(26) 사이에 액체 전해질(23)을 포함하며, 상기 음극(25) 위에 보호층(24)이 배치되어 있다.
- [0173] 상기 리튬금속과의 합금으로 사용되는 금속은 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 사용할 수 있다. 상기 리튬금속 또는 리튬금속과의 합금의 음극의 두께는 50nm 내지 100 μ m일 수 있고, 예를 들어 100nm 내지 1 μ m일 수 있고, 예를 들어, 200nm 내지 500nm일 수 있다. 경우에 따라, 상기 음극의 두께는 500nm미만일 수 있고, 예를 들어 200nm미만일 수 있고, 예를 들어 100nm미만일 수 있고, 예를 들어 50nm미만일 수 있다.
- [0174] 양극 집전체(21), 양극 활물질(22), 및 양극(26)의 제조방법에 관하여서는 전술한 바와 동일하므로 생략한다.
- [0175] 액체 전해질(23)은 예를 들어, 유기 전해액일 수 있다. 상기 유기 전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0176] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기용매는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N, N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다.
- [0177] 경우에 따라 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터(미도시)가 포함될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이든 무방하다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬 이온 폴리머전지에는 전해질, 구체적으로 유기전해질 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다.
- [0178] 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0179] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 음극 상부

에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 음극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0180] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0181] 리튬금속전지(30)는 음극(25) 위에 보호층(24)이 별도로 배치되어 있다. 보호층(24)은 고분자 매트릭스, 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체, 및 리튬염을 포함하고, 상기 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체는 이온 전도성 중합체(ion conductive polymer) 블록을 포함하는 제1 도메인, 및 비전도성 중합체(non-conducting polymer) 및 유무기 실리콘 구조체의 블록을 포함하는 제2 도메인을 포함하고, 상기 유무기 실리콘 구조체는 상기 비전도성 중합체의 주쇄와 연결된 측쇄에 도입될 수 있다. 상기 보호층은 전술한 전해질막과 동일한 성분 및 구조일 수 있다.

[0182] 보호층(24)은 단층 또는 2층 이상의 다층일 수 있다.

[0183] 보호층(24)은 겔상 또는 고체상의 막일 수 있다. 상기 막의 두께는 100 μ m 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 막의 두께는 50 μ m 이하일 수 있고, 예를 들어, 상기 막의 두께는 10 μ m 이하일 수 있고, 상기 막의 두께는 2 μ m 이하일 수 있다.

[0184] 또한 도시하지는 않았으나 보호층(24) 음극(25) 표면의 일부 또는 전부에 형성될 수 있다. 보호층(24)은 겔상 또는 고체상의 막일 수 있다. 상기 막의 두께는 100 μ m 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 막의 두께는 50 μ m 이하일 수 있고, 예를 들어, 상기 막의 두께는 10 μ m 이하일 수 있고, 상기 막의 두께는 2 μ m 이하일 수 있다.

[0185] 상기 보호층은 음극과 전해질의 접촉으로 인한 리튬 덴드라이트 성장을 억제할 뿐만 아니라 계면 특성을 향상시켜 이러한 보호층을 포함하는 리튬전지의 전기화학적 안정성 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[0186]

[0187] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0188] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0189] [실시예]

[0190] (전해질의 제조)

[0191] **실시예 1: 전해질의 제조**

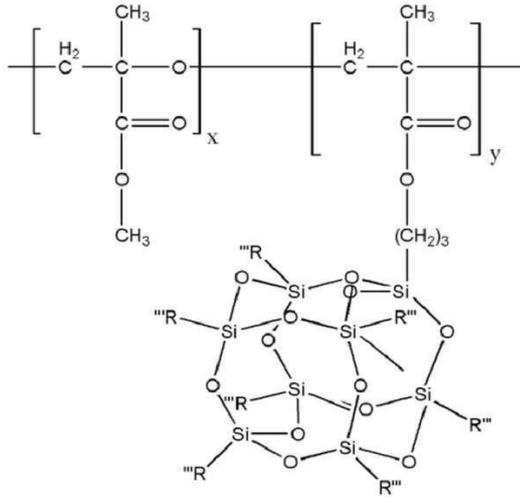
[0192] 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체로서 평균 입경 6nm인 하기 화학식 3a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(poly(ethylene oxide-*b*-POSSisoBuMA), POSSisoBuMA = 3-(3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentyl-pentacyclo[9.5.1.1 3, 9 1.5, 15 1.7, 13] ocasiloxane-1-ylo propyl methacrylate, Polymer Source사 제조) 분말을 준비하였다.

[0193] 고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, \geq 99%, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0194] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물에 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대해 상기 화학식 3a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체 분말 2중량%를 첨가하고 상온에서 24시간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0195] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25 $^{\circ}$ C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60 $^{\circ}$ C에서 24시간

[0206] [화학식 5a]



[0207]

[0208]

[0209]

[0210]

상기 화학식 5a에서,
 x는 2 내지 25이고, y는 2 내지 25이며,
 R''는 이소부틸이다.

[0211]

실시예 3: 전해질의 제조

[0212]

유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체로서 평균 입경 6nm인 상기 화학식 3a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(poly(ethylene oxide-*b*-POSSisoBuMA), POSSisoBuMA = 3-(3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentyl-pentacyclo[9.5.1.1 3, 9 1.5, 15 1.7, 13] ocasiloxane-1-yl)0 propyl methacrylate, Polymer Source사 제조) 분말을 준비하였다.

[0213]

고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, ≥99%, Sigma Aldrich사 제조) 5중량% 에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0214]

상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(EO/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다.

[0215]

상기 혼합물에 이온성 액체로서 N-부틸-N31메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메탄설포닐)이미드(N-butyl-N31methylpyrrolidinium bis(3-trifluoromethanesulfonyl)imide, PYR₁₄TFSI, ≥98% HPLC grade, 분자량(Mn) = 422.41달톤, C-TRI사 제조), 올리고머로서 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether; PEGDME, ≥99% HPLC grade, 분자량(Mn) = 250달톤, Sigma Aldrich사 제조) 18중량%, 및 평균 입경이 7 nm인 Si 5중량%를 첨가하였다. 이 때 상기 이온성 액체/리튬 이온의 몰비(IL/Li)는 0.8이었다.

[0216]

상기 결과물에 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대해 상기 화학식 3a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체 분말3중량%를 첨가한 후 상온에서 24시간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0217]

상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25°C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μm이었다.

[0218]

실시예 4: 전해질의 제조

[0219]

유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체로서 평균 입경 6nm인 하기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(poly(dimethylsiloxane-*b*-POSSisoBuMA), POSSisoBuMA = 3-(3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentyl-pentacyclo[9.5.1.1 3, 9 1.5, 15 1.7, 13] ocasiloxane-1-yl)0 propyl methacrylate,

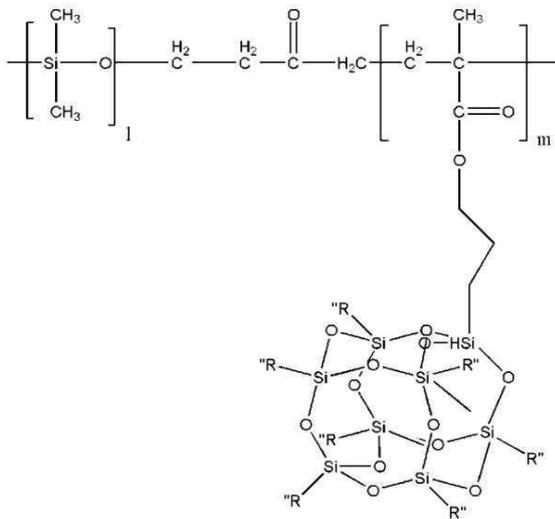
Polymer Source사 제조) 분말을 준비하였다.

[0220] 고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, ≥99%, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0221] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물에 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대해 하기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체 분말 2중량%를 첨가하고 상온에서 24시간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0222] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25℃에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60℃에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μm이었다:

[0223] [화학식 4a]



[0224] 상기 화학식 4a에서,
 [0225] 1, m은 몰분율로서, 1은 2 내지 25이고, m은 2 내지 25이며,

[0226] R"는 이소부틸이다.

[0227] R"는 이소부틸이다.

[0228]

[0229] **실시예 5: 전해질의 제조**

[0230] 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체로서 평균 입경 6nm인 상기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(poly(dimethylsiloxane-*b*-POSSisoBuMA), POSSisoBuMA = 3-(3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentyl)-pentacyclo[9.5.1.1 3, 9 1. 5, 15 1.7, 13] ocasiloxane-1-y10 propyl methacrylate, Polymer Source사 제조) 분말을 준비하였다.

[0231] 고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, ≥99%, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0232] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물에 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대해 하기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체 분말 5중량%를 첨가하고 상온에서 24시간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0233] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25℃에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60℃에서 24시

간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μm 이었다.

[0234] **실시예 6: 전해질의 제조**

[0235] 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체로서 평균 입경 6nm인 상기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(poly(dimethylsiloxane-*b*-POSSisoBuMA), POSSisoBuMA = 3-(3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentyl-pentacyclo[9.5.1.1 3, 9 1. 5, 15 1.7, 13] ocasiloxane-1-yl) propyl methacrylate, Polymer Source사 제조) 분말을 준비하였다.

[0236] 고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0237] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다.

[0238] 상기 혼합물에 이온성 액체로서 N-부틸-N31메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메탄설폰)이미드(N-butyl-N31methylpyrrolidinium bis(3-trifluoromethanesulfonyl)imide, PYR₁₄TFSI, $\geq 98\%$ HPLC grade, 분자량(Mn) = 422.41달톤, C-TRI사 제조), 올리고머로서 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether; PEGDME, $\geq 99\%$ HPLC grade, 분자량(Mn) = 250달톤, Sigma Aldrich사 제조) 18중량%, 및 평균 입경이 7 nm인 Si 5중량%를 첨가하였다. 이 때 상기 이온성 액체/리튬 이온의 몰비(IL/Li)는 0.8이었다.

[0239] 상기 결과물에 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대해 상기 화학식 4a로 표시되는 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체 분말3중량%를 첨가한 후 상온에서 24시간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0240] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25°C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μm 이었다.

[0241] **비교예 1: 전해질의 제조**

[0242] 고분자 매트릭스로서, 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 얻었다.

[0243] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물을 상온에서 24시간 동안 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0244] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25°C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μm 이었다.

[0245] **비교예 2: 전해질의 제조**

[0246] 고분자 매트릭스로서, 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 얻었다.

[0247] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물에 평균 입경이 7nm인 Si 5중량%를 첨가하였다. 상기 결과물을 상온에서 24시간 동안 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0248] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25°C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μm 이었다.

F)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25°C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μ m이었다.

[0249]

[0250] **비교예 3: 전해질의 제조**

[0251] 고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, \geq 99%, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0252] 상기 고분자 매트릭스 용액에 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide; LiTFSI) 분말을 에틸렌 옥사이드/리튬 이온의 몰비(E0/Li)가 20으로 첨가 및 용해시켜 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물에 상기 고분자 매트릭스 총 중량에 대해 POSS(polyhedral oligomeric silsesquioxane, Gelest 사 제조) 분말 2중량%를 첨가하고 상온에서 24시간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0253] 상기 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하였다. 상기 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25°C에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 전해질을 제조하였다. 이 때 막의 두께는 40 μ m이었다:

[0254] **참고예 1**

[0255] 고분자 매트릭스로서 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌옥사이드)-*b*-폴리스티렌(PS-*b*-PEO-*b*-PS) 블록 공중합체(10-36-10kg/mol)(Polymer Source사 제조, 수평균분자량(Mn) = 56,000달톤)를 무수 테트라히드로푸란(THF, \geq 99%, Sigma Aldrich사 제조) 5중량%에 용해시켜 고분자 매트릭스 용액을 준비하였다.

[0256]

[0257] **참고예 2**

[0258] 평균 입경 6nm인 상기 화학식 3a로 표시되는 유기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체(poly(ethylene oxide-*b*-POSSisoBuMA), POSSisoBuMA = 3-(3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentyl-pentacyclo[9.5.1.1.3, 9 1.5, 15 1.7, 13] oxasiloxane-1-yl) propyl methacrylate, Polymer Source사 제조) 분말을 준비하였다.

[0259] (리튬전지의 제작)

[0260] **실시예 7: 리튬전지의 제작**

[0261] 실시예 1에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리를 테플론 디쉬(Teflon dish) 위에 캐스팅하는 대신 20 μ m 두께의 리튬금속 음극 위에 보호층으로서 바코팅을 이용하여 8 μ m 두께로 코팅하였다. 상기 코팅된 리튬금속 음극을 상온에서 건조시킨 후 진공 하에 40°C에서 다시 한번 건조시켜 음극을 제조하였다.

[0262] LiCoO₂ 분말과 탄소 도전재(덴카 블랙)을 혼합한 후 PVdF(polyvinylidene fluoride) 바인더를 포함하는 피롤리돈 용액을 첨가하여 활물질: 탄소 도전재: 바인더=97.45:1.5:1.5의 무게비가 되도록 슬러리를 제조하였다.

[0263] 15 μ m 두께의 알루미늄 호일 위에 상기 슬러리를 바코팅으로 40~50 μ m 두께로 코팅하고 건조한 후, 추가로 진공의 120°C 조건에서 다시 한번 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0264] 상기 음극과 양극을 사용하여 지름이 각각 16mm 및 12mm인 코인형 셀을 제조하였다. 전해질로는 N-부틸-N31메틸 피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메탄설포닐)이미드(N-butyl-N31methylpyrrolidinium bis(3-trifluoromethanesulfonyl)imide, PYR₄TFSI, \geq 98% HPLC grade, 분자량(Mn) = 422.41달톤, C-TRI사 제조): FEC(플루오로에틸렌카보네이트) (8:2 부피비) 혼합 용매에 0.8M LiPF₆이 용해된 리튬염을 사용하였다.

[0265]

[0266] **비교예 4: 리튬전지의 제작**

[0267] 실시예 1에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리 대신 비교예 1에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리를 20 μ m 두께의 리튬금속 음극 위에 보호층으로서 바코팅을 이용하여 8 μ m 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법을 이용하여 코인형 셀을 제조하였다.

[0268] **비교예 5: 리튬전지의 제작**

[0269] 실시예 1에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리 대신 비교예 2에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리를 20 μ m 두께의 리튬금속 음극 위에 보호층으로서 바코팅을 이용하여 8 μ m 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법을 이용하여 코인형 셀을 제조하였다.

[0270] **비교예 6: 리튬전지의 제작**

[0271] 실시예 1에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리 대신 비교예 3에 따른 전해질의 제조에 사용된 슬러리를 20 μ m 두께의 리튬금속 음극 위에 보호층으로서 바코팅을 이용하여 8 μ m 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법을 이용하여 코인형 셀을 제조하였다.

[0272]

[0273] **분석예 1: 전해질 구조의 분석- XRD(X-ray diffraction) 분석**

[0274] 실시예 1, 실시예 3, 및 비교예 1에 따른 전해질과, 참고예 1에 따른 고분자 매트릭스 용액 및 참고예 2에 따른 유기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체에 대하여 XRD(X-ray diffraction) 실험을 행하여 그 구조를 분석하였다. 그 결과를 도 4a 내지 도 4e에 각각 나타냈다.

[0275] 먼저, 도 4d 및 도 4e를 참조하면, 도 4e의 참고예 2에 따른 유기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체의 XRD 스펙트럼의 경우, 도 4d의 참고예 1에 따른 고분자 매트릭스 용액과 달리 브래그 2 θ 각 약 8° 에서 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0276] 도 4a 내지 도 4c를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 3에 따른 전해질은 XRD 스펙트럼의 브래그 2 θ 각 약 8° 에서 각각 피크가 나타나는데 반해, 비교예 1에 따른 전해질은 XRD 스펙트럼의 브래그 2 θ 각 약 8° 에서 피크가 전혀 나타나지 않음을 확인할 수 있다. 이로써, 실시예 1 및 실시예 3에 따른 전해질은 참고예 2에 따른 유기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체를 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

[0277]

[0278] **평가예 1: 이온 전도도 및 리튬 이온 이동도 평가**

[0279] **평가예 1-1: 이온 전도도 평가**

[0280] 실시예 2, 비교예 1, 및 비교예 3에 따른 전해질의 양면에 SUS을 이용한 차폐전극을 형성하여 셀을 제작하였다. 상기 전극이 형성된 시편에 대하여 임피던스 분석기(Solatron SI1260 impedance/gain-phase analyzer)를 이용하여 4-프로브(probe)법으로 상기 시편의 교류 임피던스를 측정하였다. 주파수 범위는 0.1Hz 내지 1MHz, 진폭 전압은 10mV였다. 공기 분위기 하에 25℃에서 측정하였다. 임피던스 측정 결과에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)의 원호(arc)로부터 저항치를 구하고 하기 수학적식2로부터 이온 전도도를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[0281] [수학적식 2]

[0282] $\sigma = 1 / R \cdot A$ (σ : 이온 전도도, R: 저항, l: 전해질막의 두께, A: 전극 면적)

[0283] 상기 식에서, A는 1.13cm²이고, l는 40 μ m이다.

표 1

[0284]

구분	이온 전도도(S/cm)
실시예 2	3.56 X 10 ⁻⁶
비교예 1	1.25 X 10 ⁻⁶

비교예 3	0.95 X 10 ⁻⁶
-------	-------------------------

[0285] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 2에 따른 전해질의 25℃에서 이온 전도도가 비교예 1 및 비교예 3에 따른 전해질의 25℃에서 이온 전도도에 비해 2~4배 정도 높음을 확인할 수 있다.

[0286] 평가예 1-2: 리튬 이온 이동도 평가

[0287] 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전해질의 리튬 이온 이동도를 상기 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전해질의 60℃에서의 이온 전도도의 결과와, DC 분극(Direct current polarization) 및 교류 저항(Alternating current impedance)을 이용하여 하기 수학적식 3-1, 및 구체적으로 하기 수학적식 3-2로부터 계산하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타냈다.

[0288] [수학적식 3-1]

[0289]
$$t_{Li^+} = t_{cation} / (t_{cation} + t_{anion})$$

[0290] 상기 수학적식 3-1에서 "(t_{cation} + t_{anion})"은 "전해질에 포함된 양이온과 음이온 숫자의 합"을 의미하며, "t_{cation}"은 "전해질에 포함된 양이온 숫자"를 의미한다.

[0291] [수학적식 3-2]

[0292]
$$t_{Li^+} = \frac{i_{ss}(\Delta V - i_0 R^0)}{i_0(\Delta V - i_{ss} R^{ss})}$$

[0293] t_{Li+}는 리튬 이온 이동도, i₀는 초기 전류(initial current), i_{ss}는 최종 전류(final current), R⁰는 분극 전의 셀 저항(cell resistance before the polarization), 및 R^{ss}는 분극 후의 셀 저항(cell resistance after the polarization)을 나타내며, ΔV에는 10mV를 대입하였다.

[0294] 상기 식에서, 실시예 2의 i₀는 4.24 x 10⁻⁴ A이고 i_{ss}는 1.42 x 10⁻⁵ A이다. 비교예 1의 i₀는 2.37 x 10⁻⁴ A이고 i_{ss}는 9.94 x 10⁻⁵ A이다.

표 2

[0295]

구분	리튬 이온 이동도
실시예 2	0.165
비교예 1	0.132

[0296] 상기 표2를 참조하면, 실시예 2에 따른 전해질의 리튬 이온 이동도가 비교예 1에 따른 전해질의 리튬 이온 이동도에 비해 높음을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 2에 따른 전해질의 리튬 이온의 이동도가 보다 안정화되어 있다고 여겨진다.

[0297]

[0298] 평가예 2: 기계적 물성 평가

[0299] 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 전해질에 대하여 TA Instruments사 제조의 DMA800테스팅 기계를 이용하여 기계적 물성을 평가하였다. 실험은 공기 분위기 하에 25℃에서 수행하였다. 시편의 폭, 길이, 및 두께는 각각 0.5cm, 40cm, 및 40 μm이었다. 신장률은 1.2mm/min이었다. 그 결과를 하기 표 3, 및 도 5a 내지 도 5e에 나타냈다.

표 3

[0300]

구분	탄성계수(Young's Modulus) (MPa)
실시예 1	110
실시예 2	128
비교예 1	30.6
비교예 2	90
비교예 3	52

[0301]

상기 표 3, 및 도 5a 내지 도 5e를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 탄성계수가 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 전해질의 탄성계수에 비해 우수함을 확인할 수 있다.

[0302]

[0303]

평가예 3: 전기화학적 안정성 평가

[0304]

실시예 1, 및 비교예 1에 따른 전해질에 Li/전해질/SUS 전극을 이용하여 차폐전극을 형성한 셀을 제작하였다. 상기 셀들에 대하여 선형주사전압법(Linear sweep voltammetry; LSV)을 이용하여 전기화학적 안정성을 평가하였다. 그 결과를 도 6a 및 도 6b에 나타냈다. 상기 선형주사전압법 측정 조건은 60°C 온도에서 전압 범위 0~6V, 주사 속도(scan rate) 약 1 mV/s이었다.

[0305]

도 6a 및 도 6b를 참조하면, 실시예 1에 따른 전해질을 채용한 셀이 Li⁺/Li 대비 약 4.75V의 전압까지 안정한데 반해 비교예 1에 따른 전해질을 채용한 셀이 Li⁺/Li 대비 약 4.25V의 전압까지 안정하였다. 따라서 실시예 1에 따른 전해질을 채용한 셀이 비교예 1에 따른 전해질을 채용한 셀에 비해 전기화학적 안정성이 개선됨을 확인할 수 있다.

[0306]

평가예 4: 수명 특성 평가

[0307]

실시예 7, 비교예 4, 및 비교예 5에 따른 리튬전지에 대하여 수명 특성을 평가하였다.

[0308]

수명 특성 평가는 상온에서 0.05C로 4.3V에 도달할 때까지 충전을 실시한 후 0.05C로 3V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 0.18mA 전류로 정전류 방전을 수행하였다. 이 때의 충전용량 및 방전용량(1번째 사이클에서 충전용량 및 방전용량)을 측정하였다. 이와 같은 충전 및 방전을 10번째 사이클까지의 방전용량을 각각 측정하였다. 수명 특성은 하기 수학적 4로부터 용량유지율(capacity retention, %)을 계산하여 평가하였다. 그 결과를 하기 표 4 및 도 7에 나타내었다.

[0309]

[수학적 4]

[0310]

용량유지율(capacity retention, %)= [(10번째 사이클에서 방전용량/1번째 사이클에서 방전용량)] x 100

표 4

[0311]

구분	1번째 사이클에서 방전용량	10번째 사이클에서 방전용량	용량유지율(%)
실시예 7	149.6	144.7	96.7
비교예 4	147.8	133.6	90.4
비교예 5	73.1	40.01	54.7

[0312]

상기 표 4 및 도 7을 참조하면, 실시예 7에 따른 리튬전지의 용량유지율이 비교예 4 및 비교예 5에 따른 리튬전지의 용량유지율에 비해 높았다. 이로부터, 실시예 7에 따른 리튬전지가 비교예 4 및 비교예 5에 따른 리튬전지에 비해 수명 특성이 개선됨을 알 수 있다.

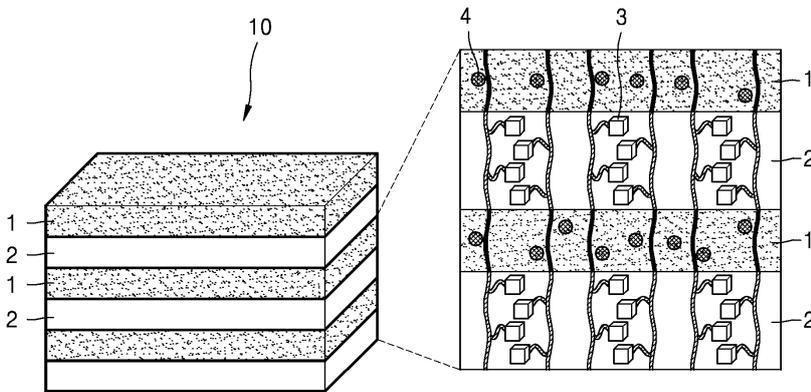
[0313] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

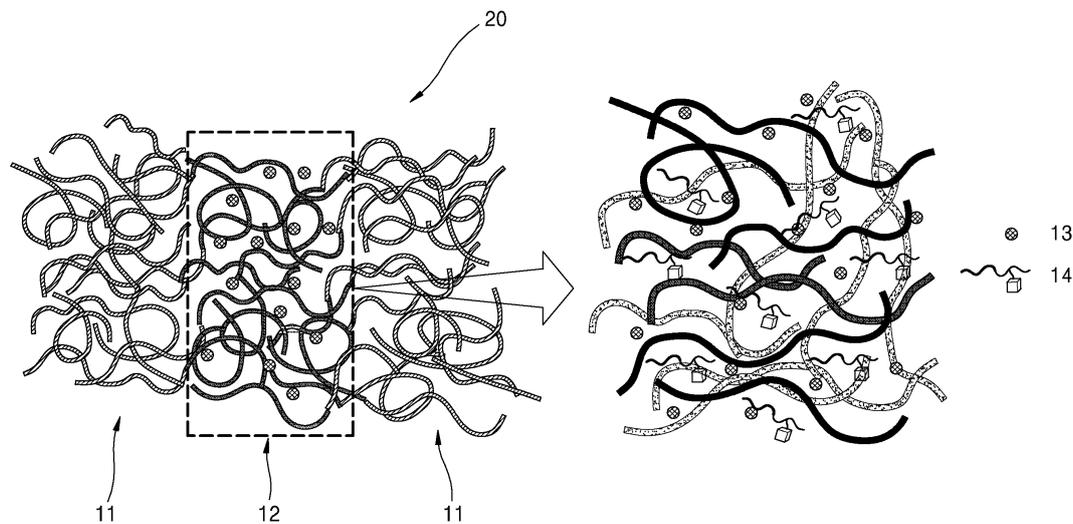
- [0314] 1: 제1 도메인, 2: 제2 도메인, 3: 유무기 실리콘 구조체,
 4, 13: 리튬 이온, 10, 14: 유무기 실리콘 구조체 함유 블록 공중합체,
 12: 제3 도메인, 11: 제4 도메인, 20: 전해질에 포함된 고분자 매트릭스,
 21: 양극 집전체, 22: 양극 활물질, 23: 액체 전해질,
 24: 보호층, 25: 리튬금속 또는 리튬금속과의 합금의 음극,
 26: 양극, 30: 리튬금속전지

도면

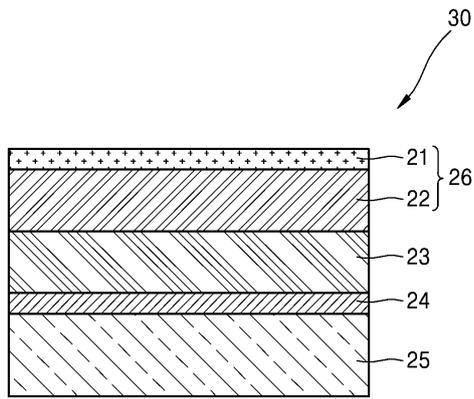
도면1



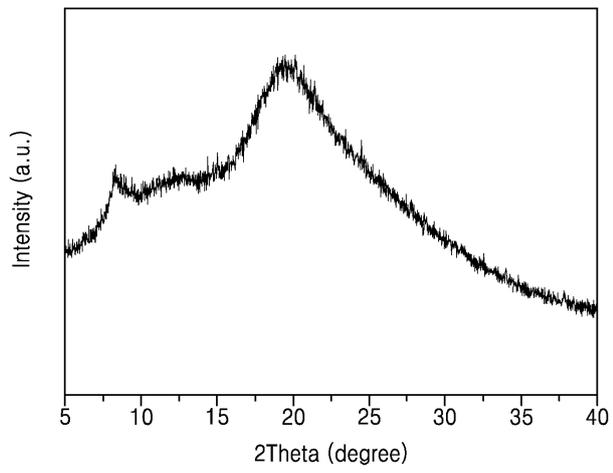
도면2



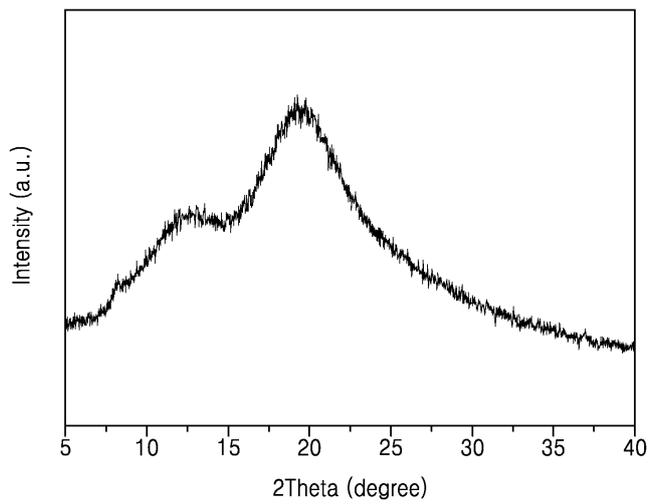
도면3



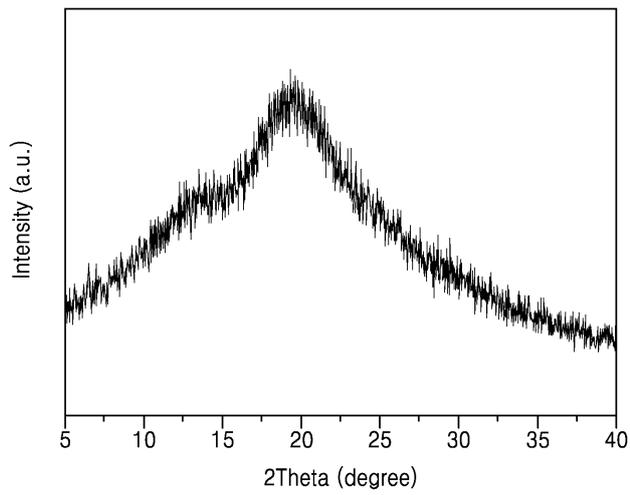
도면4a



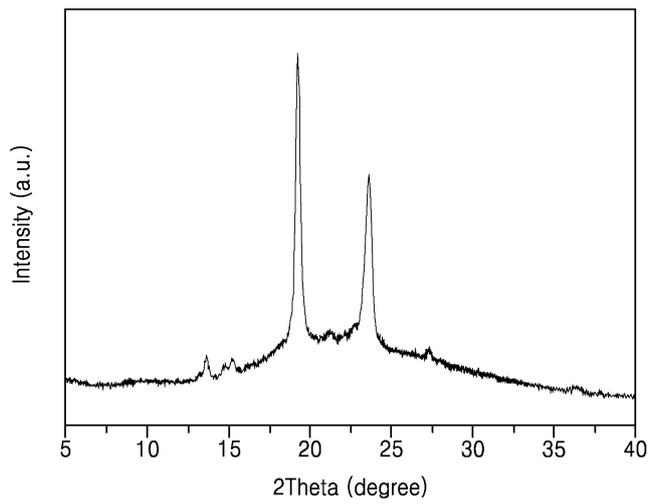
도면4b



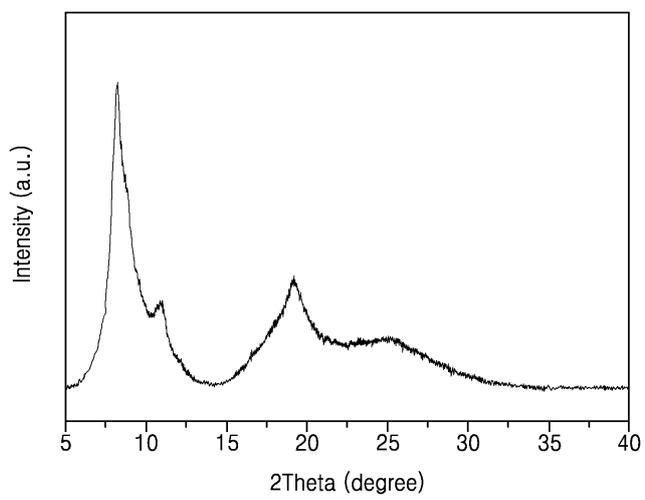
도면4c



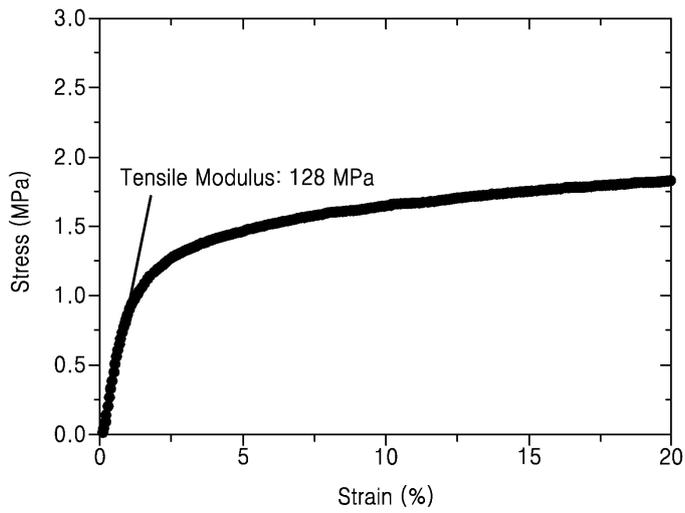
도면4d



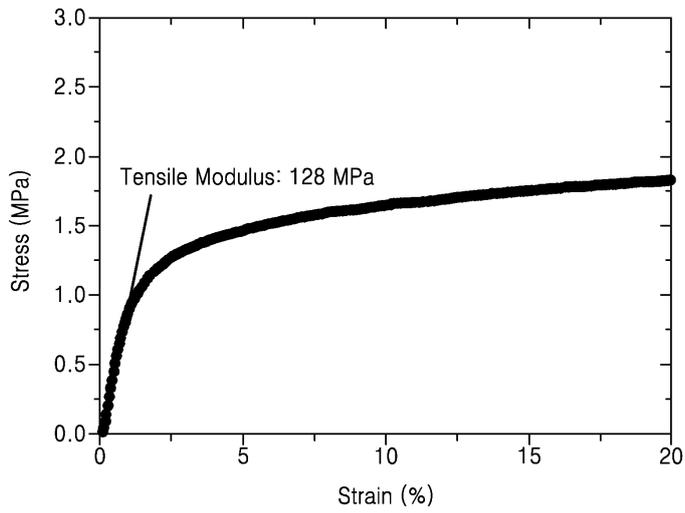
도면4e



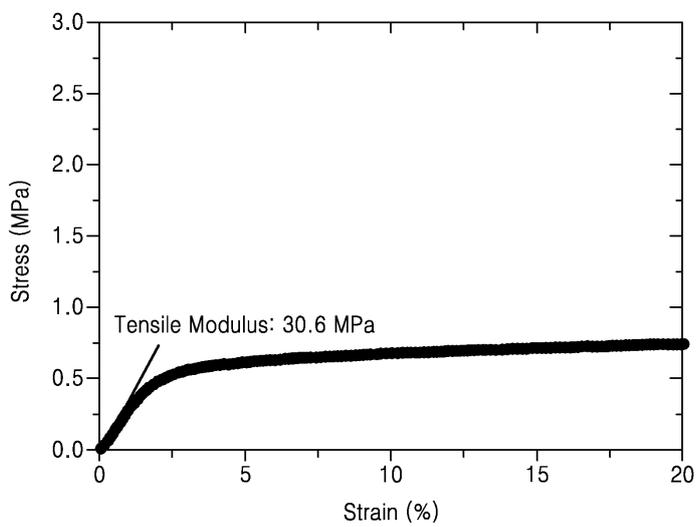
도면5a



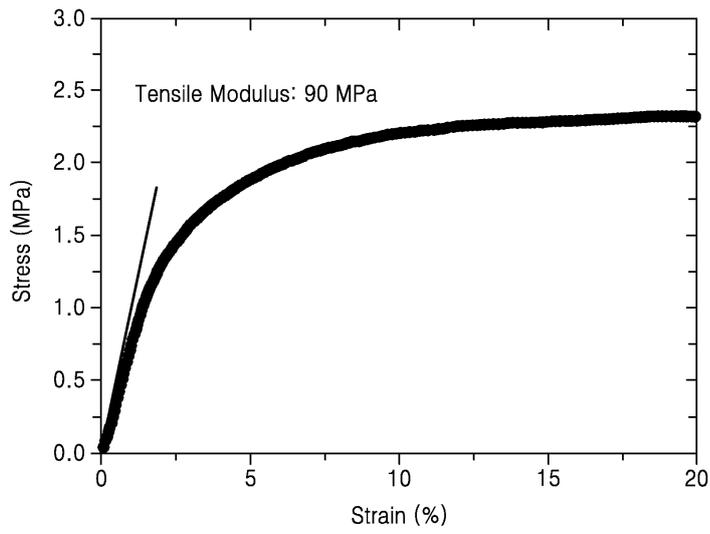
도면5b



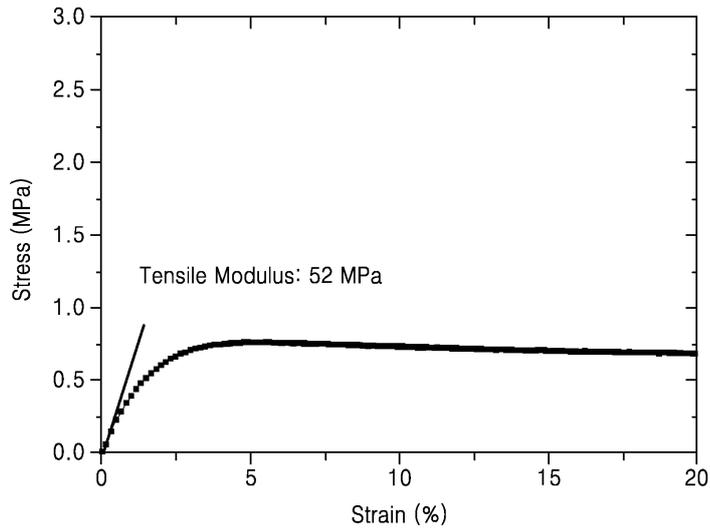
도면5c



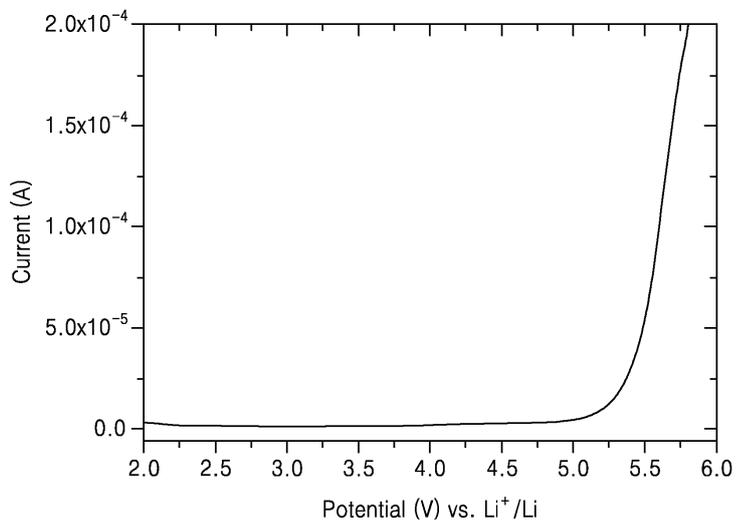
도면5d



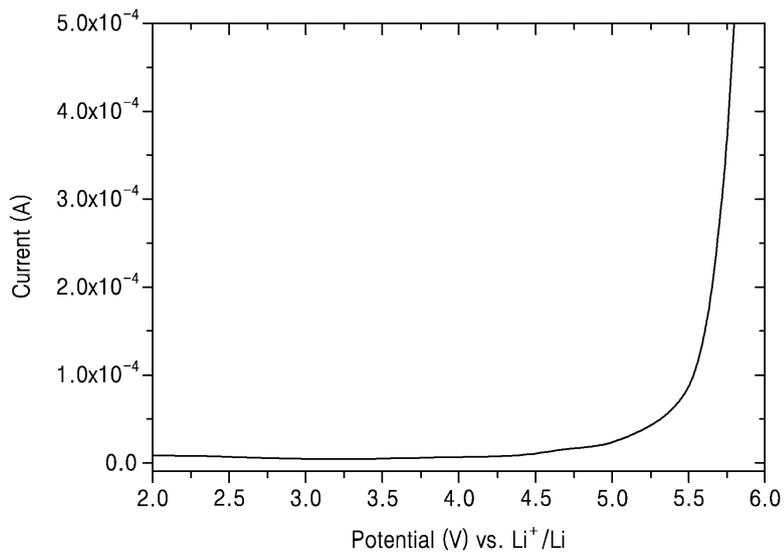
도면5e



도면6a



도면6b



도면7

