

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2019년 1월 10일 (10.01.2019) WIPO | PCT

WO 2019/009594 A1

(51) 국제특허분류:  
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01) C08L 71/12 (2006.01)

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007529

(22) 국제출원일: 2018년 7월 3일 (03.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:  
10-2017-0086056 2017년 7월 6일 (06.07.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박솔지 (PARK, Sol Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김영제 (KIM, Young Jea); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 장용진 (JANG, Yong Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 한중진 (HAN, Joong Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,



WO 2019/009594 A1

(54) Title: POLYMERIC ELECTROLYTE FOR SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a polymeric electrolyte for a secondary battery and a lithium secondary battery comprising the same. More specifically, the present invention relates to a polymeric electrolyte for a secondary battery, which comprises a polymer and an electron acceptor having at least one double bond as a dopant, such that mechanical properties, ionic conductivity, and electrical conductivity are improved; and a lithium secondary battery comprising the same, which has enhanced electrochemical stability under high temperature and high voltage.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 폴리머 및 도펀트(dopant)로서 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체 (electron-acceptor)를 포함함으로써, 기계적 물성 및 이온전도도와, 전기전도도가 향상된 이차전지용 고분자 전해질과, 이를 포함함으로써 고온 및 고전압 하에서 전기화학적 안정성이 강화된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용  
 [2] 본 출원은 2017년 07월 06일자 한국 특허 출원 제10-2017-0086056호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

#### [4] 기술분야

- [5] 본 발명은 이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [6] 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안정성의 이차전지에 대한 수요가 점차 증가하고 있다. 특히, 이들 전자(통신)기기의 소형화, 경량화 추세에 따라 이 분야의 핵심부품인 리튬 이차전지의 박막화 및 소형화가 요구되고 있다.
- [7] 리튬 이차전지는 적용되는 전해질에 따라 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온전지와 고분자 전해질을 사용하는 리튬 고분자전지로 나눌 수 있다.
- [8] 리튬 이온전지의 경우, 고용량이라는 장점이 있으나 리튬염을 함유한 액체 전해질을 이용하기 때문에 누액 및 폭발의 위험성이 있고, 이에 대한 대비책으로 인해 전지 설계가 복잡해지는 단점이 있었다.
- [9] 리튬 고분자 전지의 경우에는 전해질로 고체 고분자 전해질이나 전해액이 함유된 겔 고분자 전해질을 사용하기 때문에 안정성 향상과 동시에 유연성을 가지므로, 소형 또는 박막형 등 다양한 형태로 개발할 수 있다. 특히 겔 고분자 전해질을 사용할 경우에는 리튬 이차전지의 전지제조에 사용되는 부품수를 감소시킬 수 있으므로 비용절감 효과도 기대할 수 있다.
- [10] 하지만, 상기 고분자 전해질의 경우에는 액체 전해질보다 현저히 낮은 이온전도도 값을 나타내므로 상용화되기에 적합하지 않은 문제점이 있다.
- [11] 예컨대, 고분자 전해질로 널리 사용되는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)의 경우, 고체 상태임에도 불구하고 이온전도성 금속염을 해리하는 성능은 우수하다. 즉, 알칼리 금속염의 양이온은 폴리에틸렌 옥사이드에 존재하는 산소 원자들과 배위 결합하여 착물을 형성하면서 안정화되기 때문에, 용매 없이도 안정한 이온 상태로 존재할 수 있게 된다. 하지만, 상기 폴리에틸렌 옥사이드는 상온에서 반결정성 구조로 되어 있어서 결정구조가 해리된 금속염의 이동을 방해하여 상온에서  $1.0 \times 10^{-8}$  S/cm 정도의 낮은 이온전도도 값을 나타내는 등

에너지 특성이 감소하는 단점이 있다. 따라서, 상용화에 적합하지 않은 수준이다.

[12] 이에, 가공성 및 기계적 강도 확보와 함께, 이온전도도 및 전기전도도 개선 효과 및 전지안전성 효과가 강화된 고분자 전해질 소재의 개발이 시급한 상황이다.

[13]

[14] 선행기술문헌

[15] 일본 공개특허공보 제2016-540353호

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[16] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여,

[17] 본 발명은 우수한 기계적 강도와, 전기전도도 및 이온전도도가 향상된 이차전지용 고분자 전해질을 제공하고자 한다.

[18] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 고분자 전해질을 포함함으로써, 고전압 및 고온에서 전지안전성이 강화된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

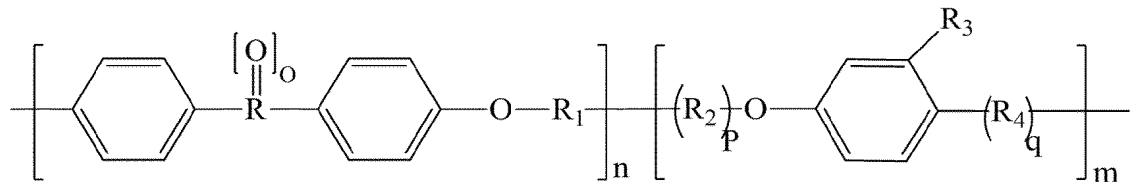
[19] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[20] 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머; 및

[21] 도판트(dopant)로서 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체 (electron-acceptor)를 포함하는 이차전지용 고분자 전해질을 제공한다.

[22] [화학식 1]

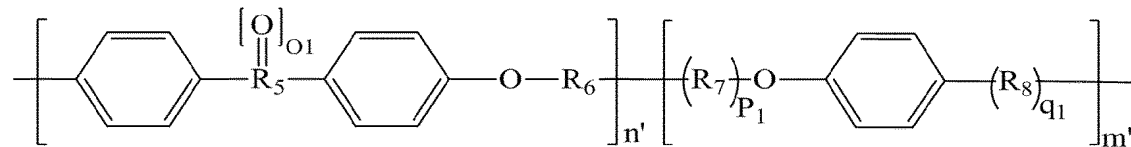
[23]



[24]

[25] [화학식 2]

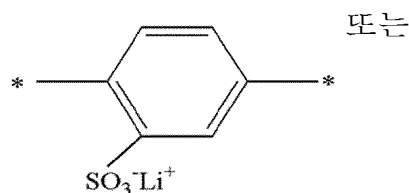
[26]

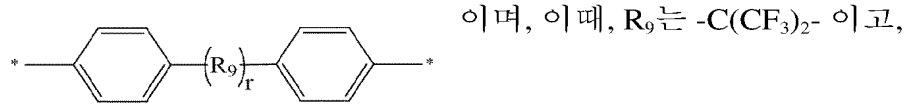


[27]

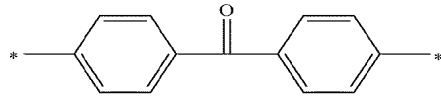
[28] 상기 R 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 C 또는 S이고,

[29] R<sub>1</sub> 및 R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로



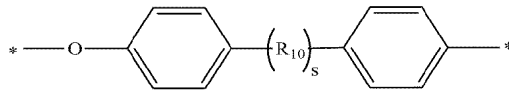


[30]  $R_2$  및  $R_7$ 은

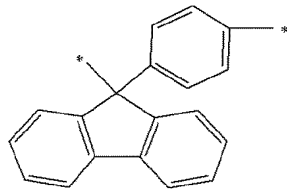


[31]  $R_3$ 는  $-\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{-Li}^+$  이고,

[32]  $R_4$ 는



[33]  $R_8$ 은



[34]  $o$  및  $o_1$ 은 1 또는 2이며,

[35]  $p$ ,  $p_1$ ,  $q$ ,  $q_1$ ,  $r$  및  $s$ 는 0 또는 1이며,

[36]  $n : m$ 의 비율은 95:5 내지 5:95의 몰비이고,

[37]  $n' : m'$ 의 비율은 95:5 내지 5:95 몰비이다.

[38]

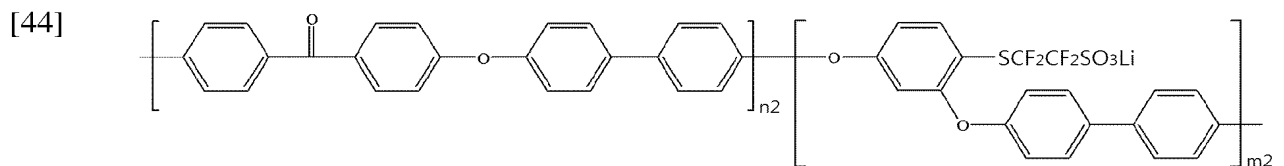
[39] 상기 화학식 1에서, 상기  $n:m$ 의 비율은 40:60 내지 60:40 몰비, 구체적으로 50:50 몰비 일 수 있다. 또한, 상기 화학식 2에서, 상기  $n':m'$ 의 비율은 40:60 내지 60:40 몰비, 구체적으로 50:50 몰비 일 수 있다.

[40] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머의 중량평균분자량(Mw)은 5,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 구체적으로 50,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 더욱 구체적으로 500,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 일 수 있다.

[41]

[42] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리머는 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

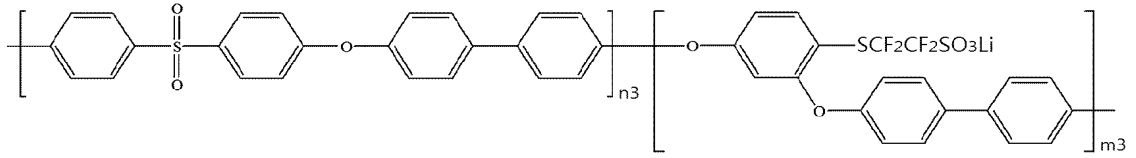
[43] [화학식 1a]



[45]

[46] [화학식 1b]

[47]

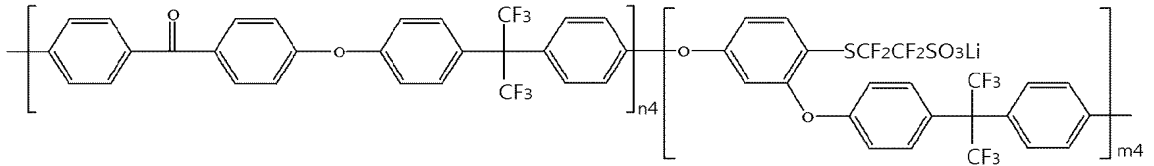


[48]

[49]

[화학식 1c]

[50]



[51]

상기 화학식 1a 내지 화학식 1c에서,

[52]

n2 : m2의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이고,

[53]

n3 : m3의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이며,

[54]

n4 : m4의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[55]

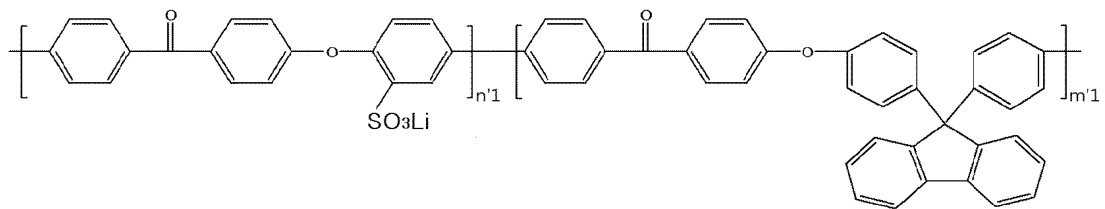
[56]

또한, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리머는 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[57]

[화학식 2a]

[58]



[59]

상기 화학식 2a에서,

[60]

n'1 : m'1의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[61]

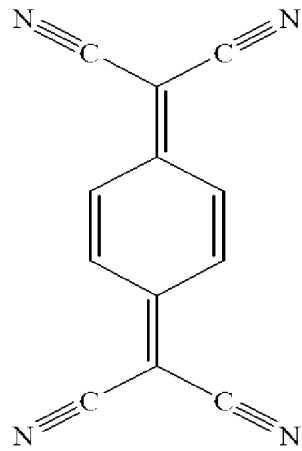
[62]

또한, 상기 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체는 하기 화학식 3 내지 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[63]

[화학식 3]

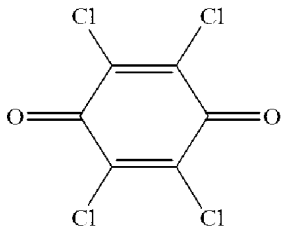
[64]



[65]

[66] [화학식 4]

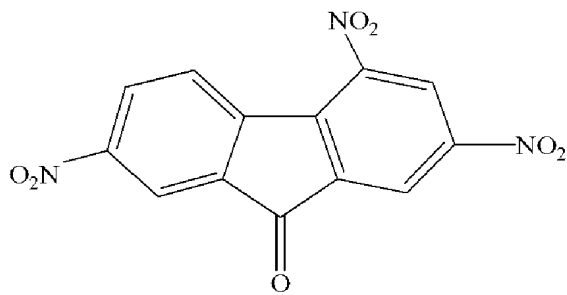
[67]



[68]

[69] [화학식 5]

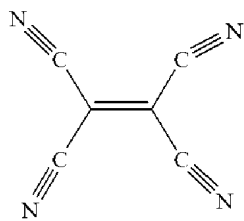
[70]



[71]

[72] [화학식 6]

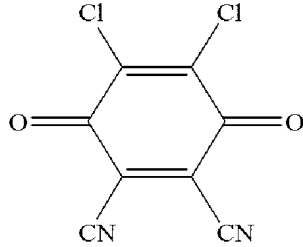
[73]



[74]

[75] [화학식 7]

[76]



[77]

[78] 상기 폴리머:전자 수용체의 몰 비는 1:0.01 내지 1:500, 구체적으로 1:0.1 내지 1:400, 더욱 구체적으로 1:0.1 내지 1:200이다.

[79]

[80] 상기 이차전지용 고분자 전해질은 리튬염을 추가로 포함할 수 있다.

[81] 상기 리튬염은 양이온으로  $\text{Li}^+$ 을 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[82] 상기 리튬염은 이차전지용 고분자 전해질 중에 0.01M 내지 5M, 구체적으로 0.1 M 내지 5M, 구체적으로 0.1M 내지 3M 농도로 포함될 수 있다.

[83]

[84] 상기 이차전지용 고분자 전해질은 자립형 (free-standing) 고체 고분자 전해질일 수 있다.

[85] 또한, 상기 고분자 전해질은 이온성 액체를 추가로 포함한 고체 고분자-액체 혼성 전해질 형태일 수도 있다.

[86] 상기 이온성 액체는 디에틸메틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디메틸프로필암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨-비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (EMIN-TFSI), 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드 (EMI-FSI), N-메틸-N-프로필 피롤리듐 비스(플루오로설포닐)이미드 (Pyr 13-FSI), N-메틸-N-프로필 피롤리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (Pyr 14-TFSI), N-메틸-N-프로필피페리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, N-부틸-N-메틸 피롤리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 및 메틸프로필피페리듐트리플루오로메탄설포닐이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[87] 상기 이온성 액체는 고분자 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지

50 중량%, 보다 구체적으로 0.01 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[88]

[89] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[90] 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 중 적어도 일면에 형성된 고분자 전해질을 포함하며, 상기 고분자 전해질은 본 발명의 이차전지용 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[91] 본 발명에서는 우수한 기계적 물성과, 향상된 전기전도도 및 이온전도도를 가지는 이차전지용 고분자 전해질을 제공하고, 이를 이용하여 고전압 및 고온에서 전기화학적으로 안정하여 전지 안전성이 강화된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[92] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[93] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.

[94]

[95] 이하에서는 이차전지용 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지에 대하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

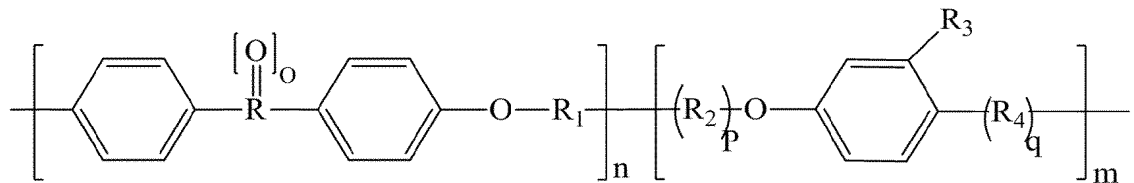
[96] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[97] 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머; 및

[98] 도펀트(dopant)로서 이 중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체 (electron-acceptor)를 포함하는 이차전지용 고분자 전해질을 제공한다.

[99] [화학식 1]

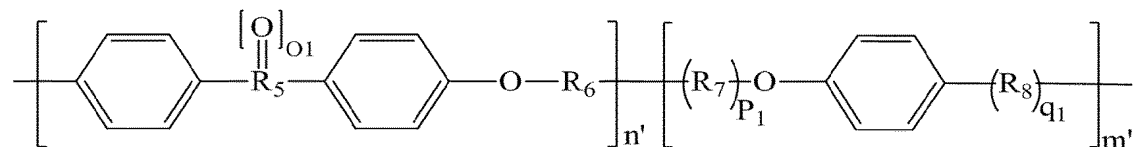
[100]



[101]

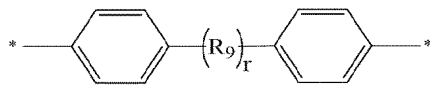
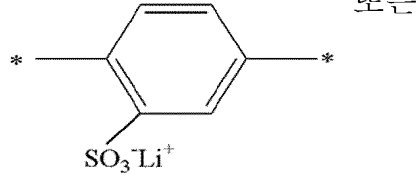
[102] [화학식 2]

[103]

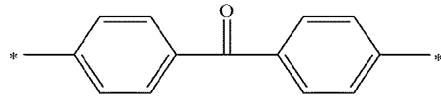




[104]

[105] 상기 R 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 C 또는 S이고,[106] R<sub>1</sub> 및 R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로이며, 이때, R<sub>9</sub>는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고,

[107]

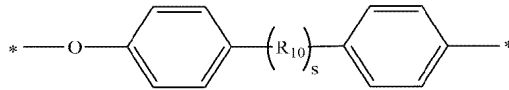
R<sub>2</sub> 및 R<sub>7</sub>은

이며,

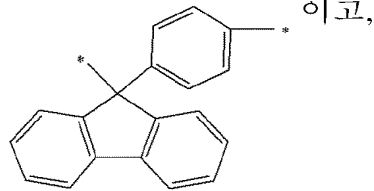
[108]

R<sub>3</sub>는 -S(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 이고,

[109]

R<sub>4</sub>는이며, 이때, R<sub>10</sub>은 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고,

[110]

R<sub>8</sub>은

이고,

[111]

o 및 o<sub>1</sub>은 1 또는 2이며,

[112]

p, p<sub>1</sub>, q, q<sub>1</sub>, r 및 s는 0 또는 1이며,

[113]

상기 n : m의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이고,

[114]

n' : m'의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[115]

[116]

본 발명의 이차전지용 고분자 전해질에서, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리머의 n 및 m과, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리머의 n' 및 m'은 반복 단위의 반복 회수를 의미하는 것으로, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머에서 반복 단위 n 및 m과 반복 단위 n' 및 m'는 서로 일정한 규칙을 가지거나 또는 규칙을 가지지 않고 교대로(alternating), 그래프트(graft) 형태로 또는 임의로(randomly) 배열될 수 있다.

[117]

구체적으로, 상기 화학식 1에서 n:m의 비율은 40:60 내지 60:40 몰 비, 보다 구체적으로 50:50일 수 있다. 또한, 상기 화학식 2에서 n':m'의 비율은 40:60 내지 60:40 몰비, 보다 구체적으로 50:50일 수 있다.

[118]

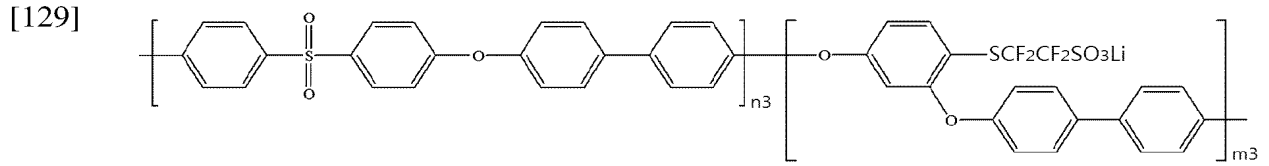
[119]

이때, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머에서, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>4</sub> 및 R

8는 에테르기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 예컨대, R<sub>1</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>8</sub>가 에테르기를 포함하는 경우, 폴리(에테르 에테르 케톤, poly(ether ether ketone), PEEK) 결합 구조를 형성하는데, 이러한 구조는 -O- 및 -CO- 결합 부분에서의 분열(cleavage)이 발생할 수 있어 (RSC Advances, 2012, 2, 4079-4091), 본 발명의 폴리머 대비 전기화학적 및 열적 안전성이 낮다는 문제가 있다. 따라서, 서로 동일하거나 또는 거의 유사한 중량평균분자량을 가진다고 가정했을 때, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머에서, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>8</sub> 구조 내에 에테르기가 더 포함되는 경우, 에테르기를 포함하지 않는 본 발명의 폴리머에 비해 6V 미만의 더 낮은 전압에서 산화 개시 전압이 나타날 수 있다. 더욱이, 폴리머 구조에 추가로 포함된 많은 산소 원소와의 상호 작용(interaction)에 의해 리튬 이온의 이동성이 상대적으로 저하되어, 본 발명의 폴리머 대비 이온전도도가 소폭 열화될 수 있다.

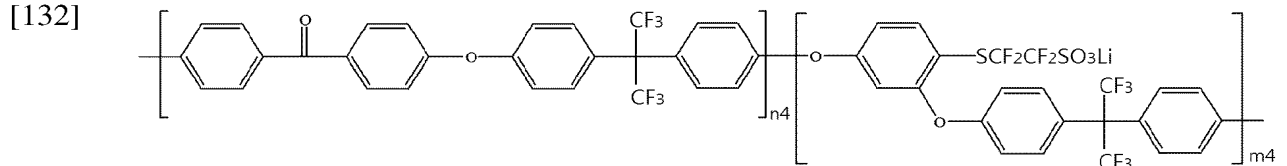
- [120] 한편, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머의 중량평균분자량(Mw)은 5,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 구체적으로 50,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 더욱 구체적으로 500,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol일 수 있다.
- [121] 상기 폴리머의 중량평균분자량(Mw)이 상기 범위인 경우에 기계적 물성과 가공성(성형성) 및 전지 안전성 등이 향상된 고분자 전해질을 제조할 수 있다. 구체적으로, 중량평균분자량(Mw)은 5,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol인 경우에 고분자 전해질의 기계적 물성과 함께 가공성(성형성) 및 전지 안전성 효과 등을 확보할 수 있다.
- [122] 한편, 상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)를 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 일정 농도의 샘플 시료를 준비한 후, GPC 측정 시스템 alliance 4 기기를 안정화시킨다. 기기가 안정화되면 기기에 표준 시료와 샘플 시료를 주입하여 크로마토그램을 얻어낸 다음, 분석 방법에 따라 분자량을 계산한다 (시스템: Alliance 4, 컬럼: Ultrahydrogel linear x 2, eluent: 0.1M NaNO<sub>3</sub> (pH 7.0 phosphate buffer, flow rate: 0.1 mL/min, temp: 40°C, injection: 100μL)
- [123]
- [124] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리머는 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [125] [화학식 1a]
- [126]
- [127]

[128] [화학식 1b]



[130]

[131] [화학식 1c]



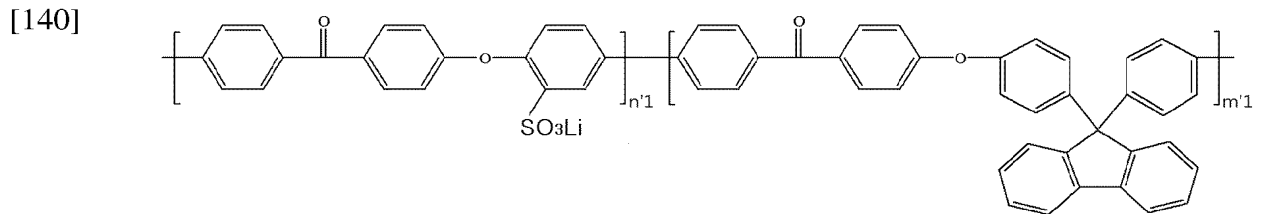
[133] 상기 화학식 1a 내지 1c에서,

[134]  $n_2 : m_2$ 의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이고,[135]  $n_3 : m_3$ 의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이며,[136]  $n_4 : m_4$ 의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[137]

[138] 상기 화학식 2로 표시되는 폴리머는 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[139] [화학식 2a]



[141] 상기 화학식 2a에서,

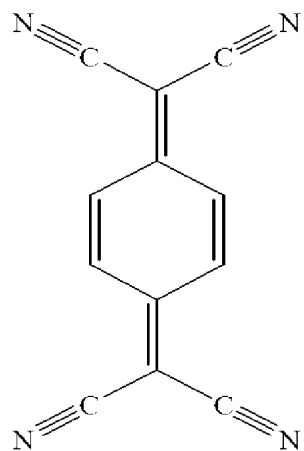
[142]  $n'1 : m'1$ 의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[143]

[144] 또한, 일 구현예에 따른 본 발명의 이차전지용 고분자 전해질에서, 상기 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체는 리튬 이온의 수송 및 이동을 위해서 폴리머 내에 극성 고밀도 부위를 형성할 수 있는 도펀트로서, 하기 화학식 3 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[145] [화학식 3]

[146]

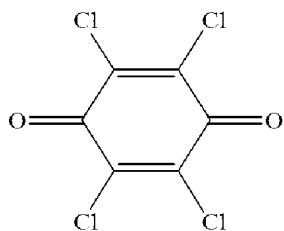


[147]

[148]

[화학식 4]

[149]

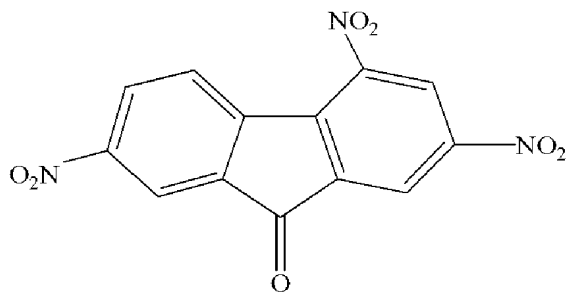


[150]

[151]

[화학식 5]

[152]

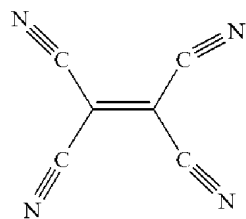


[153]

[154]

[화학식 6]

[155]

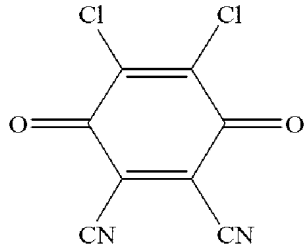


[156]

[157]

[화학식 7]

[158]



[159] 상기 폴리머:전자 수용체의 몰 비는 1:0.01 내지 1:500, 구체적으로 1:0.1 내지 1:400, 더욱 구체적으로 1:0.1 내지 1:200이다.

[160]

[161] 상기 전자 수용체가 상기 범위로 포함되는 경우에 제반 성능이 더욱 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 구체적으로, 폴리머 1몰에 대해 상기 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체의 몰 비가 0.01 이상인 경우 용매의 용해도(solubility)를 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 폴리머의 녹는점을 변화시켜 더욱 낮은 온도에서 성형이 가능하기 때문에 가공성 및 전자 전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리머 1몰에 대해 상기 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체의 몰 비가 500 이하인 경우, 전자 수용체와 폴리머의 부반응을 방지할 수 있고, 이에 따라 기계적 물성을 확보할 수 있다.

[162]

[163] 지금까지 일반적인 고분자 전해질의 경우, 액체 전해액과 비교하여 전지 내 저항이 커서 리튬 이온의 이동 속도가 느리기 때문에, 낮은 이온전도도를 갖는다는 단점이 있다.

[164] 반면에, 본 발명의 고분자 전해질은 치환기 중에 리튬 이온(Li<sup>+</sup>) 소오스 및 설포네이트기를 모두 함유하는 공액 고분자(conjugated polymer)인 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머를 포함함으로써, 음이온 고정상에 의한 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)의 부반응 및 염(salt)의 분해 등을 방지함과 동시에 리튬 이온을 자유화(free Li<sup>+</sup>)시킬 수 있으므로, 리튬 이온의 이동 효과를 향상시킬 수 있다. 따라서, 전해질염 등을 필수 성분으로 사용하지 않아도, 이온전도도 및 전기전도도가 향상되어, 전고체 전지(All solid-ion battery)의 형태 하에서도 전지 구동이 가능할 수 있다.

[165] 더욱이, 본 발명의 고분자 전해질은 폴리에테르 에테르 케톤 구조를 포함하는 화학식 1 또는 2로 표시되는 폴리머를 포함함으로써, 준결정성 열가소성 특성을 가질 수 있으며, 보다 우수한 기계적 물성 및 열적 안정성을 구현할 수 있다.

[166] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은 도펀트로서 폴리머의 전자를 수용할 수 있는 전자수용체를 함께 포함함으로써, 상기 도펀트에 의해 폴리머가 전하(charge)를 띠게 되어 본 발명의 고분자 전해질의 전자전도도 및 이온전도도 효과를 더욱 개선할 수 있다.

[167]

- [168] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은 리튬 양이온 전달 특성 효과를 더욱 향상시키기 위하여, 리튬염을 추가로 포함할 수 있다.
- [169] 상기 리튬염은 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 고분자 전해질 내에 0.01M 내지 5M, 구체적으로 0.1M 내지 5M, 구체적으로 0.1M 내지 3M 농도로 포함될 수 있다.
- [170] 이러한 고분자 전해질은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머와 전자 수용체만으로 이루어지거나, 또는 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머와, 전자 수용체 및 리튬염 등을 혼합하여 이루어진 자립된 (free-standing) 형태의 고체 고분자 전해질 형태로 형성될 수 있다.
- [171] 상기 고체 고분자 전해질의 이온전도도는  $10^{-9}$  S/cm 내지  $10^{-5}$  S/cm일 수 있다.
- [172] 상기 이온전도도는 교류 임피던스 측정법을 사용하여 측정할 수 있다. 상기 이온전도도는 VMP3 측정 장비와 4294A를 사용하여 주파수 대역 1MHz 내지 0.01 Hz에서 측정하였다.
- [173]
- [174] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머로 이루어진 고분자 매트릭스 상에 이온성 액체를 포함하여, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머와 전자 수용체 및 선택적으로 리튬염으로 이루어진 고분자 매트릭스와 이온성 액체가 혼용된 고체 고분자-액체 혼성 전해질을 형성할 수도 있다.
- [175] 상기 이온성 액체를 포함하는 경우, 건조 후에 고분자 전해질 표면에 이온전도도가 높은 막이 추가로 형성되어, 리튬 이온의 이동( $\text{Li}^+$  flux)을 균일하게 할 수 있으므로, 음극 표면에서  $\text{Li}^+$  이온이 플레이팅되거나, 스트리핑되는 현상을 균일하게 하여, 리튬 덴드라이트 생성을 억제할 수 있다.
- [176] 이러한 이온성 액체는 그 대표적인 예로 디에틸메틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디메틸프로필암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨-비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (EMIN-TFSI), 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드 (EMI-FSI), N-메틸-N-프로필 피롤리듐 비스(플루오로설포닐)이미드 (Pyr 13-FSI), N-메틸-N-프로필 피롤리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (Pyr 14-TFSI), N-메틸-N-프로필피페리듐

비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드, N-부틸-N-메틸 피롤리딘  
비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 및 메틸프로필피페리딘트리플루오로  
메탄설폰닐이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수  
있다.

- [177] 상기 이온성 액체는 고분자 전해질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이하, 구체적으로 0.01 중량% 내지 50 중량%, 보다 구체적으로 0.01 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.
- [178] 이때, 상기 이온성 액체의 함량이 50 중량% 이하인 경우, 점성 증가로 인하여 리튬 이온의 이동이 저하되는 것을 방지할 수 있고, 리튬 음극 표면에 리튬 덴드라이트가 형성되는 것을 보다 개선할 수 있다.
- [179] 상기 이온성 액체는 필요에 따라 염(salt) 화합물을 추가로 포함할 수도 있다.
- [180] 이러한 고체 고분자-액체 혼성 전해질의 이온전도도는  $10^{-6}$  S/cm 내지  $10^{-4}$  S/cm일 수 있다.
- [181] 상기 이온전도도는 교류 임피던스 측정법을 사용하여 측정할 수 있다. 상기 이온전도도는 VMP3 측정 장비와 4294A를 사용하여 주파수 대역 1MHz 내지 0.01 Hz에서 측정하였다.
- [182]
- [183] 한편, 이러한 본 발명의 고체 또는 고체 고분자-액체 혼성 전해질은 당 분야에 알려진 통상적인 용액 캐스팅 방법에 따라 형성될 수 있다.
- [184] 구체적으로, 상기 자립된 (free-standing) 형태의 고체 고분자 전해질은 본 발명의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머 및 전자 수용체와, 필요에 따라 리튬염을 유기용매에 첨가하여 교반한 다음, 전극 일면에 직접 도포하거나, 또는 유리 기판, PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), 테프론(Teflon), 또는 FEP 필름 등의 지지 기재 상에 유연(流延) 도포(캐스팅 제막)하여 도막을 형성하고, 건조(유기용매 제거)하여 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머로 이루어진 고분자 네트워크 내에 전자수용체 및 리튬염이 균일하게 분포되어 있는 막(film) 형태로 제조할 수 있다.
- [185] 또한, 상기 고체 고분자-액체 혼성 전해질은 본 발명의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머 및 전자 수용체와, 필요에 따라 리튬염을 유기용매에 첨가하여 교반한 다음, 앞서 설명한 용액 캐스팅 방법으로 전극에 직접 도포하거나 기재 위에 코팅한 후 건조하여 막 형태의 고체 고분자 전해질을 제조하고, 이어서 상기 건조된 고체 고분자 전해질 막을 녹여 내지 않는 이온성 액체를 전지 케이스 내에 추가 주입하여 전지 안전성이 향상된 고체 고분자-액체 혼성 전해질을 형성할 수 있다.
- [186] 이때, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머 및 전자 수용체를 용해하기 위하여 사용되는 유기용매는 비수계 전해질에 사용되는 낮은 비점의 휘발성 유기용매 또는 비휘발성 유기용매가 모두 사용될 수 있으며, 그 대표적인 예로 N,N'-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP),

디메틸술폭시드(DMSO), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴(acetonitrile, AN), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 감마-부티로락톤(GBL), 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드록시푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란(THF), 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런(DOL), 1,4-디옥산(4-dioxane), 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 메틸 아세테이트(EA), 에틸 프로피오네이트(EP), 메틸 아세테이트(MA), 메틸 프로피오네이트(MP), 디메톡시 에탄(DME) 인산 트리에스테르, 디에틸에테르, 트리메톡시 메탄, 트리글라임(Triglyme), 테트라글라임 (TEGDME), 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로피온산 메틸, 및 프로피온산 에틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단일물 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [187] 구체적으로, 상기 유기용매는 제거가 용이하도록 아세토니트릴과 같은 낮은 비점의 유기용매 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 휘발성이 우수한 유기용매를 포함하는 것이 바람직하다. 또는, 본 발명의 고분자 전해질을 고체-액체 혼성 고분자 전해질 형태로 제조하는 경우, 상기 유기용매는 고분자 전해질을 잘 스웰링시켜 고체-액체 혼성 고분자 전해질 형태를 유지할 수 있도록 테트라글라임 등과 같은 비휘발성 유기 용매가 사용될 수도 있다.
- [188] 상기 유기용매의 사용량은 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머와 전자수용체를 용이하게 도포할 수 있는 양이라면 특별히 제한하지 않으나, 고분자 전해질 성형 시 막의 균일성 확보와 동시에, 기계적 물성, 박막 두께 및 이온전도도 효과를 충분히 확보할 수 있도록, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머 100 중량부에 대하여 약 100 중량부 내지 10,000 중량부, 구체적으로 1,000 중량부 내지 5,000 중량부로 사용될 수 있다.
- [189] 상기 유기용매의 사용량이 10,000 중량부를 초과하는 경우, 유기용매 제거가 어려울 뿐만 아니라, 유기용매의 잔류에 의해 고분자 전해질의 기계적 물성, 박막 두께 및 이온전도도 효과를 확보하기 어렵다. 또한, 유기용매의 사용량이 100 중량부 미만인 경우, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머를 균일하게 도포하기가 어려워, 고분자 전해질의 성형 시 막의 균일성이 저하될 수 있다.
- [190]
- [191] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [192] 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 중 적어도 일면에 형성된 고분자 전해질을 포함하며,
- [193] 상기 고분자 전해질은 본 발명의 고분자 전해질을 포함하는 것인 리튬 이차전지를 제공한다.
- [194] 상기 고분자 전해질은 자립형 (free-standing) 고체 고분자 전해질 또는 고체-액체 혼성 고분자 전해질을 포함할 수 있다.



[195] 상기 본 발명의 리튬 이차전지는 필요에 따라 분리막을 더 포함할 수 있다.

[196]

[197] 일 구현예에 따른 본 발명의 이차전지에서, 상기 고분자 전해질은 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나 이상의 일면 상에, 또는 상기 양극, 음극 및 분리막 중 적어도 하나 이상의 일면 상에 개재될 수 있다.

[198] 상기 고분자 전해질은 전술한 바와 같이, ① 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머 및 전자수용체 등을 포함하는 막(film) 형태로 제조한 다음, 기제조된 음극, 양극 및 분리막 중 적어도 일면에 개재(도입)하거나, 또는 ② 유기용매에 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머 및 전자수용체 등을 용해시켜 코팅 용액으로 제조한 다음, 상기 코팅 용액을 기제조된 음극, 양극 및 분리막 중 적어도 일면에 직접 도포한 후, 건조하여 도입할 수도 있다.

[199] 상기 막 형태의 고분자 전해질의 두께는 이온전도성을 고려하여 약  $0.5\mu\text{m}$  내지  $300\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 전해질막의 두께가  $0.5\mu\text{m}$  이상인 경우 막의 강도를 확보할 수 있고,  $300\mu\text{m}$  이하인 경우 이온 전달자인 양성자( $\text{H}^+$ ) 등이 통과가 용이하여, 이차전지 스펙의 단위 성능 당 부피 증가를 방지하여 높은 성능의 이차전지를 제조할 수 있다.

[200]

[201] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지를 구성하는 양극 및 음극은 통상적인 방법으로 제조되어 사용될 수 있다.

[202] 먼저, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[203] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[204] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$  등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNiO}_2$  등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < Z < 2$ ) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y1 < 1$ ) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < Z1 < 2$ ) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r1 < 1$ ,  $p+q+r1=1$ ) 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < p1 < 2$ ,  $0 < q1 < 2$ ,  $0 < r2 < 2$ ,  $p1+q1+r2=2$ ) 등), 또는

리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$  (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서,  $0 < p2 < 1$ ,  $0 < q2 < 1$ ,  $0 < r3 < 1$ ,  $0 < s2 < 1$ ,  $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

- [205] 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  및  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  등) 동일 수 있다.
- [206] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [207] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [208] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [209] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 함유나 금속 함유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [210] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[211]

[212] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[213] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 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, 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.

[214] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[215] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[216] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.

[217] 상기 금속 복합 산화물로는  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), 및  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.

[218] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn,  $\text{SnO}_2$ , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와  $\text{SiO}_2$ 를 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, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[219] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물 등을 들 수 있다.

[220] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[221] 상기 바인더는 도전제, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[222] 상기 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[223] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[224]

[225] 또한, 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.

[226] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체

및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[227] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50 $\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다. 또한, 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로 5 내지 300 $\mu\text{m}$  범위일 수 있다.

[228]

[229] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 수행되는 목적에 따라 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양하게 적용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 파우치형 이차전지일 수 있다.

[230]

[231] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[232] 실시예

[233] 실시예 1.

[234] (전극 제조)

[235] 양극활물질로 4.2V급 LiCoO<sub>2</sub> 화합물 92 중량%, 도전제로 카본 블랙 4 중량%, 바인더 성분으로 PVDF 2 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 합제를 제조하였다.

[236] 20 $\mu\text{m}$  두께의 알루미늄(Al) 박막 표면에 상기 양극 합제를 10 $\mu\text{m}$  두께로 도포한 후 건조하여 양극 극판을 제조하였다.

[237] Cu 박막 상에 리튬 금속을 도포한 후, 압연하여 20 $\mu\text{m}$  두께의 음극 극판을 제조하였다.

[238]

[239] (고분자 전해질 제조)

[240] 100g의 화학식 2a의 폴리머 (중량평균분자량(Mw)=660,000, n'1:m'1=50:50)와 상기 화학식 3의 전자 수용체를 1:0.2의 몰비로 혼합하고 NMP 500g에 투입 후 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 양극 극판의 적어도 일 표면에 상기 혼합 용액을 도포하고, 건조하여 50 $\mu\text{m}$  두께의 고체 고분자 전해질을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[241]

[242] (이차전지 제조)

- [243] 상기 제조된 음극 및 고분자 전해질을 포함하는 양극 사이에 폴리올레핀 계열 분리막(두께: 20  $\mu\text{m}$ )을 개재하여 전극조립체를 제조하고, 상기 전극조립체를 파우치형 전지케이스에 수납하고, EC/DEC=5:5 vol%로 혼합한 1M  $\text{LiPF}_6$ 를 포함하는 액체 전해액을 주액하여 4.2V 급 이차전지(Full cell)를 제조하였다.
- [244]
- [245] 실시예 2.
- [246] 상기 실시예 1에서 상기 화학식 2a로 표시되는 폴리머 대신 화학식 1a로 표시되는 폴리머(중량평균분자량(Mw) 743,000, n2:m2=50:50)와 상기 화학식 4의 전자 수용체를 1:0.2의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [247]
- [248] 실시예 3.
- [249] 상기 실시예 1에서 상기 화학식 2a로 표시되는 폴리머 대신 화학식 1b로 표시되는 폴리머(중량평균분자량(Mw) 936,000, n3:m3=50:50)와 상기 화학식 5의 전자 수용체를 1:0.2의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [250]
- [251] 실시예 4.
- [252] 상기 실시예 1에서 상기 화학식 2a로 표시되는 폴리머 대신 화학식 1c로 표시되는 폴리머(중량평균분자량(Mw) 1,300,000, n4:m4=50:50)와 상기 화학식 6의 전자 수용체를 1:0.2의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [253]
- [254] 실시예 5.
- [255] 상기 실시예 1에서 상기 화학식 3의 전자 수용체 대신 화학식 7의 전자 수용체를 사용하고, 리튬염으로  $\text{LiPF}_6$  1M을 추가로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [256]
- [257] 실시예 6.
- [258] 상기 실시예 2에서 상기 화학식 4의 전자 수용체 대신 화학식 7의 전자 수용체를 폴리머:전자수용체 1:0.1 몰비로 투입하고, 리튬염으로  $\text{LiPF}_6$  1M을 추가로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [259]
- [260] 실시예 7.
- [261] 상기 실시예 3에서 폴리머:전자수용체를 1:0.1 몰비로 투입하고, 리튬염으로  $\text{LiPF}_6$  1M을 추가로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 마찬가지로의

방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[262]

[263] **실시예 8.**

[264] 상기 실시예 4에서 폴리머:전자수용체를 1:0.1 몰비로 투입하고, 리튬염으로  $\text{LiPF}_6$  1M을 추가로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[265]

[266] **실시예 9.**

[267] 상기 실시예 5에서 폴리머:전자수용체를 1:0.1 몰비로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5의 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다. 이어서, 이차전지 제조 시에 상기 제조된 고분자 전해질 90g 당 이온성 액체 (EMIM-TFSI) 10g을 추가 주액하여 본 발명의 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[268]

[269] **실시예 10.**

[270] 상기 실시예 7에서 고분자 전해질을 제조한 다음, 이차전지 제조 시에 고분자 전해질 90g 당 이온성 액체 (EMIM-TFSI) 10g을 추가 주액하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[271]

[272] **실시예 11.**

[273] 상기 실시예 1에서 고분자 전해질 제조 시에, 폴리머:전자 수용체를 1:400의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[274]

[275] **실시예 12.**

[276] 상기 실시예 2에서 고분자 전해질 제조 시에, 폴리머:전자 수용체를 1:400의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[277]

[278] **실시예 13.**

[279] 상기 실시예 1에서 고분자 전해질 제조 시에, 상기 화학식 2a의 폴리머 (중량평균분자량( $M_w$ )=2,100,000, n'1:m'1=50:50)와 상기 화학식 7의 전자 수용체를 1:0.001의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[280]

[281] **실시예 14.**

[282] 상기 실시예 4에서 고분자 전해질 제조 시에, 상기 화학식 1c의 폴리머

(중량평균분자량( $M_w$ )=2,440,000,  $n'1:m'1=50:50$ )와 상기 화학식 7의 전자 수용체를 1:0.001의 몰비로 투입하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[283]

[284] **비교예 1.**

[285] 상기 실시예 1에서 전자 수용체를 포함하지 않는 대신, 리튬염만을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

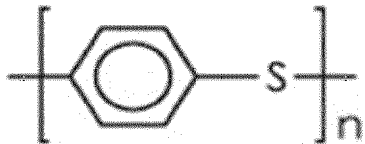
[286]

[287] **비교예 2.**

[288] 상기 실시예 4에서 상기 화학식 1c로 표시되는 폴리머 대신 하기 식 8로 표시되는 화합물로 이루어진 고분자 전해질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[289] [화학식 8]

[290]



[291] 상기 식에서,  $n$ 은 5556의 정수이다.

[292]

[293] **비교예 3.**

[294] 상기 비교예 2에서 전자 수용체를 포함하지 않는 대신 리튬염( $\text{LiPF}_6$ ) 1M을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[295]

[296] **비교예 4.**

[297] 상기 비교예 1에서 이차전지 제조 시에 고분자 전해질 90g 당 이온성 액체 (EMIM-TFSI) 10g을 추가 주액하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 마찬가지로의 방법으로 고분자 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.



[298] [표1]

	고분자 전해질						이온성 액체	
	폴리머		전자수용체	폴리머:전자	리튬염		종류	함량 (%)
	화학식	분자량	화학식	수용체의 몰비	종류	농도 (M)		
실시예1	2a	660,000	3	1:0.2	-	-	-	-
실시예2	1a	743,000	4	1:0.2	-	-	-	-
실시예3	1b	936,000	5	1:0.2	-	-	-	-
실시예4	1c	1,300,000	6	1:0.2	-	-	-	-
실시예5	2a	660,000	7	1:0.2	LiPF <sub>6</sub>	1	-	-
실시예6	1a	743,000	7	1:0.1	LiPF <sub>6</sub>	1	-	-
실시예7	1b	936,000	5	1:0.1	LiPF <sub>6</sub>	1	-	-
실시예8	1c	1,300,000	6	1:0.1	LiPF <sub>6</sub>	1	-	-
실시예9	2a	660,000	7	1:0.1	LiPF <sub>6</sub>	1	EMIM-TFSI	10
실시예10	1b	936,000	5	1:0.1	LiPF <sub>6</sub>	1	EMIM-TFSI	10
실시예11	2a	660,000	3	1:400	-	-	-	-
실시예12	1a	743,000	4	1:400	-	-	-	-
실시예13	2a	2,100,000	7	1:0.001	-	-	-	-
실시예14	1c	2,440,000	7	1:0.001	-	-	-	-
비교예1	2a	660,000	-	-	LiPF <sub>6</sub>	1	-	-
비교예2	8	600,000	6	1:0.2	-	-	-	-
비교예3	8	600,000	-	-	LiPF <sub>6</sub>	1	-	-
비교예4	2a	660,000	-	-	LiPF <sub>6</sub>	1	EMIM-TFSI	10

[299]

[300] 실험예

[301] 실험예 1. 이온전도도 측정

[302] 실시예 1 내지 12에서 제조된 고분자 전해질과 비교예 1 내지 4에서 제조된 고분자 전해질 상부에 금(Au) 전극을 1 mm 지름의 원형으로 스퍼터(sputter)법을 사용하여 코팅한 후, 온도에 따라 교류 임피던스 측정법을 사용하여 측정하였다. 상기 이온전도도는 VMP3 측정 장비와 4294A를 사용하여 주파수 대역 1MHz 내지 0.01Hz에서 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[303] [표2]

	이온전도도 (S/cm)
실시예 1	$2.2 \times 10^{-6}$
실시예 2	$1.5 \times 10^{-6}$
실시예 3	$2.1 \times 10^{-6}$
실시예 4	$1.8 \times 10^{-6}$
실시예 5	$6.3 \times 10^{-6}$
실시예 6	$4.3 \times 10^{-6}$
실시예 7	$5.9 \times 10^{-6}$
실시예 8	$5.0 \times 10^{-6}$
실시예 9	$3.1 \times 10^{-5}$
실시예 10	$2.3 \times 10^{-5}$
실시예 11	$3.6 \times 10^{-6}$
실시예 12	$2.6 \times 10^{-6}$
실시예 13	$6.3 \times 10^{-7}$
실시예 14	$5.4 \times 10^{-7}$
비교예 1	$7.8 \times 10^{-9}$
비교예 2	$2.0 \times 10^{-9}$
비교예 3	$1.4 \times 10^{-9}$
비교예 4	$2.4 \times 10^{-6}$

[304]

[305] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본원발명의 폴리머 및 전자 수용체를 포함하는 실시예 1 내지 8, 실시예 11 및 실시예 12의 고분자 전해질의 경우, 이온전도도가 대부분 약  $1.5 \times 10^{-6}$  이상으로 우수한 것을 알 수 있다.

[306] 반면에, 전자 수용체를 포함하지 않는 비교예 1의 고분자 전해질의 이온전도도는  $7.8 \times 10^{-9}$ 이고, 본 발명의 화학식 1 또는 2로 표시되는 폴리머를 포함하지 않는 비교예 2 및 3의 고분자 전해질의 이온전도도는 각각  $2.0 \times 10^{-9}$  및  $1.4 \times 10^{-9}$ 으로 실시예 1 내지 8의 고분자 전해질 대비 이온전도도가 낮은 것을 알 수 있다.

[307] 한편, 중량평균분자량이 큰 폴리머와 상대적으로 소량의 전자 수용체를 포함하는 실시예 13 및 14의 고분자 전해질의 이온전도도는 각각  $6.3 \times 10^{-7}$  및  $5.4 \times 10^{-7}$ 으로, 전자 수용체를 포함하지 않는 비교예 1의 고분자 전해질( $7.8 \times 10^{-9}$ ), 또는 화학식 8로 표시되는 폴리머를 포함하는 비교예 2 및 3의 고분자

전해질보다는 향상된 반면에, 가공성 등의 저하로 인하여 실시예 1 내지 8, 11 및 12의 고분자 전해질 대비 이온전도도가 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[308] 또한, 이온성 액체를 추가로 포함하는 본원발명의 실시예 9 및 10의 고분자 전해질의 이온전도도는 각각  $3.1 \times 10^{-5}$  및  $2.3 \times 10^{-5}$ 으로, 전자 수용체를 포함하지 않는 비교예 4의 고분자 전해질의 이온전도도 ( $2.4 \times 10^{-5}$ ) 보다 크게 향상된 것을 알 수 있다.

[309]

[310] **실험예 2. 전기화학적 안정성 실험**

[311] 실시예 1, 5, 9 및 11에서 제조된 이차전지와 비교예 1 및 4에서 제조된 이차전지에 대하여 7V까지 선형 주사 전압전류법 Linear sweep voltammetry, LSV) 또는 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 이용하여, 60°C에서 전기화학적 안정성을 측정하였다.

[312]

[313] [표3]

	산화 안전성(V) @ 60°C
실시예 1	6V~
실시예 5	6V~
실시예 9	6V~
실시예 11	6V~
비교예 1	5.8V~
비교예 4	5.5V~

[314]

[315] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본원발명의 실시예 1, 5, 9 및 11에서 제조된 이차전지의 경우, 약 6.0V 이상에서 산화 개시 전압을 보여 우수한 전기화학적 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

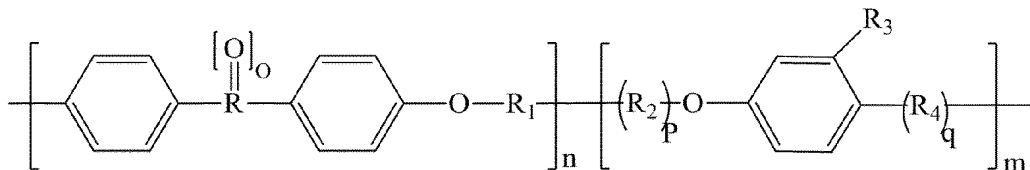
[316] 그에 반하여, 비교예 1 및 4의 이차전지의 경우 산화 개시 전압이 각각 5.8V 및 5.5V로 실시예 1, 5, 9 및 11의 이차전지보다 낮은 것을 알 수 있다.

[317] 이러한 결과로부터 본원발명의 고분자 전해질의 경우, 비교예 1 및 4의 이차전지보다 산화안전성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

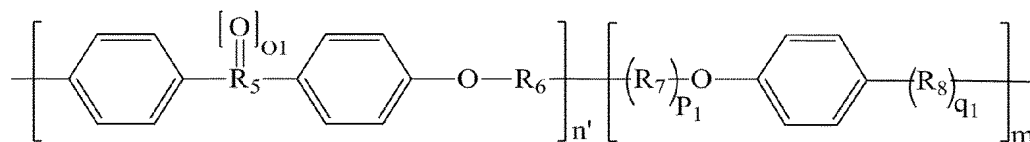
## 청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머; 및  
도펀트(dopant)로서 이중 결합을 적어도 하나 이상 가지는 전자 수용체  
(electron-acceptor)를 포함하는 것인 이차전지용 고분자 전해질:

[화학식 1]

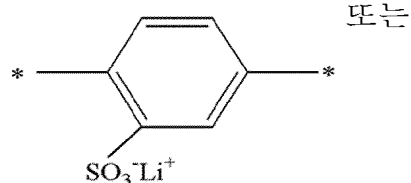


[화학식 2]

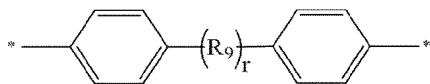


상기 R 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 C 또는 S이고,

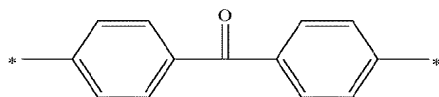
R<sub>1</sub> 및 R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로



이때, 이때, R<sub>9</sub>는 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 이고,



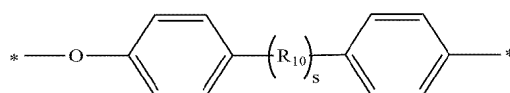
R<sub>2</sub> 및 R<sub>7</sub>은



이때,

R<sub>3</sub>는 -S(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 이고,

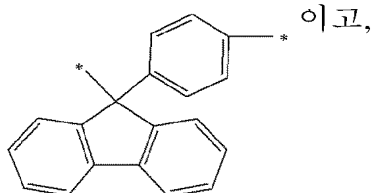
R<sub>4</sub>는



이때, 이때, R<sub>10</sub>은 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-

이고,

R<sub>8</sub>은



o 및 o<sub>1</sub>은 1 또는 2이며,

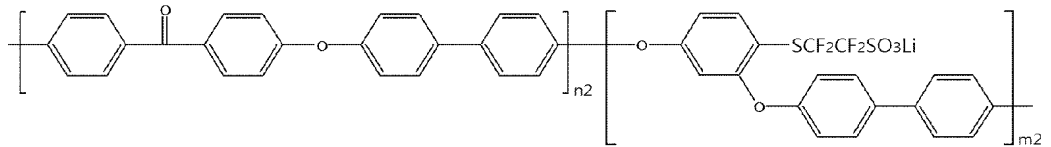
p, p<sub>1</sub>, q, q<sub>1</sub>, r 및 s는 0 또는 1이며,  
 상기 n : m의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이고,  
 n' : m'의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
 상기 화학식 1에서, 상기 n : m의 비율은 40:60 내지 60:40 몰 비이고,  
 상기 화학식 2에서, 상기 n' : m'의 비율은 40:60 내지 60:40 몰 비인 것인  
 이차전지용 고분자 전해질.

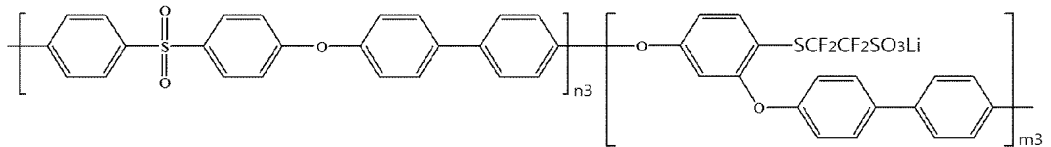
[청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리머의  
 중량평균분자량(Mw)은 5,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 인 것인  
 이차전지용 고분자 전해질.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
 상기 화학식 1로 표시되는 폴리머는 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로  
 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인  
 것인 이차전지용 고분자 전해질.

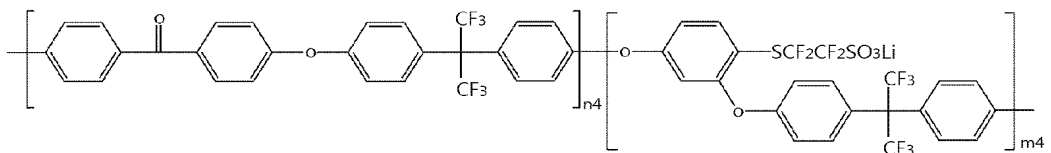
[화학식 1a]



[화학식 1b]



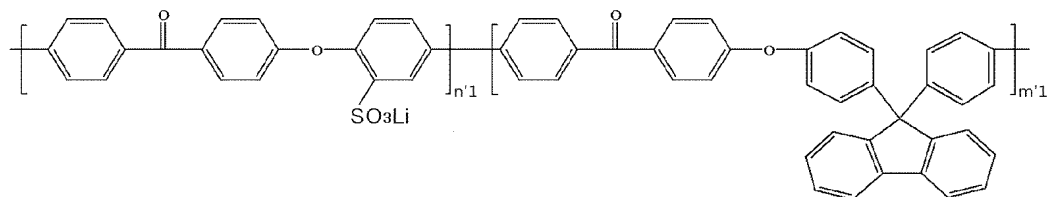
[화학식 1c]



상기 화학식 1a 내지 화학식 1c에서,  
 n<sub>2</sub> : m<sub>2</sub>의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이고,  
 n<sub>3</sub> : m<sub>3</sub>의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이며,  
 n<sub>4</sub> : m<sub>4</sub>의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
 상기 화학식 2로 표시되는 폴리머는 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물인  
 것인 이차전지용 고분자 전해질.

[화학식 2a]

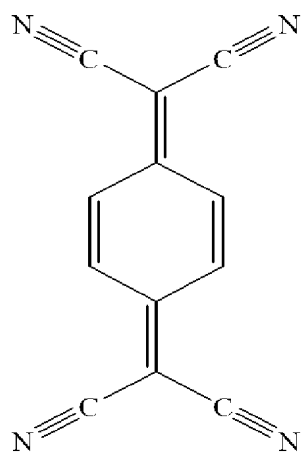


상기 화학식 2a에서,  
 $n'1 : m'1$ 의 비율은 95:5 내지 5:95 몰 비이다.

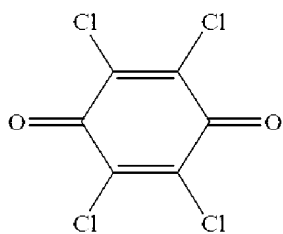
[청구항 6]

청구항 1에 있어서,  
 상기 전자 수용체는 하기 화학식 3 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것인 이차전지용 고분자 전해질.

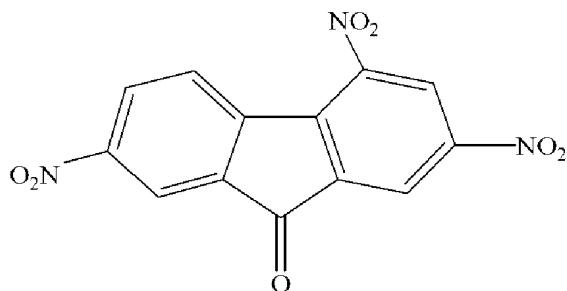
[화학식 3]



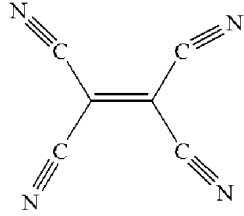
[화학식 4]



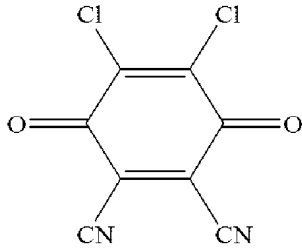
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 폴리머:전자 수용체의 몰 비는 1:0.01 내지 1:500인 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 이차전지용 고분자 전해질은 리튬염을 추가로 포함하는 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,  
상기 리튬염은 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고,  
음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,  
상기 리튬염은 이차전지용 고분자 전해질 중에 0.5M 내지 5M 농도로 포함되는 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 고분자 전해질은 자립형 (free-standing) 고체 고분자 전해질인 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,  
상기 고분자 전해질은 이온성 액체를 추가로 포함하는 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,

상기 이온성 액체는 디에틸메틸암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디메틸프로필암모늄 트리플루오로메탄설포네이트, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, N-메틸-N-프로필피페리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨-비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드, N-메틸-N-프로필 피롤리듐 비스(플루오로설포닐)이미드, N-메틸-N-프로필 피롤리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, N-부틸 -N-메틸 피롤리듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 및 메틸프로필피페리듐트리플루오로 메탄설포닐이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 이차전지용 고분자 전해질.


- [청구항 14] 청구항 12에 있어서,  
상기 이온성 액체는 고분자 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 15] 청구항 12에 있어서,  
상기 고분자 전해질은 고체 고분자-액체 혼성 전해질인 것인 이차전지용 고분자 전해질.
- [청구항 16] 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 중 적어도 일면에 형성된 고분자 전해질을 포함하며,  
상기 고분자 전해질은 청구항 1의 이차전지용 고분자 전해질을 포함하는 것인 리튬 이차전지.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007529

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C08L 71/12(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0565; C08G 75/02; H01M 10/05; H01M 10/056; H01M 12/08; H01M 4/13; H01M 4/62; H01M 10/052; C08L 71/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polymer, polymer electrolyte, dopant, double coupling, electronic receptor, self supporting type, lithium secondary battery		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016-200785 A1 (IONIC MATERIALS, INC.) 15 December 2016 See claims 2, 25, 29, 51; pages 14, 15; tables 1, 2.	1-16
Y	KR 10-2016-0037616 A (LG CHEM, LTD.) 06 April 2016 See abstract; claim 1; figure 2; paragraphs [0074], [0129]-[0137].	1-3,5-16
Y	US 2009-0163692 A1 (MOORE, D. R. et al.) 25 June 2009 See paragraphs [0049], [0063], [0072].	1-4,6-16
A	KR 10-2016-0024411 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 March 2016 See the entire document.	1-16
A	RAINBOLT, J. E. et al., "Substituent Effects on the Geometric and Electronic Properties of Tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ): a Theoretical Study", Molecular Simulation, 2013, vol. 39, no. 5, pages 350-356 See the entire document.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>27 SEPTEMBER 2018 (27.09.2018)</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 SEPTEMBER 2018 (27.09.2018)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/KR2018/007529**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2016-200785 A1	15/12/2016	CN 108140807 A	08/06/2018
		CN 108140882 A	08/06/2018
		EP 3304621 A1	11/04/2018
		EP 3304634 A1	11/04/2018
		JP 2018-517260 A	28/06/2018
		JP 2018-521467 A	02/08/2018
		KR 10-2018-0035781 A	06/04/2018
		KR 10-2018-0036691 A	09/04/2018
		US 2018-0175372 A1	21/06/2018
		US 2018-0198124 A1	12/07/2018
WO 2016-200907 A1	15/12/2016		
KR 10-2016-0037616 A	06/04/2016	KR 10-1795841 B1	09/11/2017
US 2009-0163692 A1	25/06/2009	NONE	
KR 10-2016-0024411 A	07/03/2016	US 2016-0056502 A1	25/02/2016
		US 9634355 B2	25/04/2017

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C08L 71/12(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0565; C08G 75/02; H01M 10/05; H01M 10/056; H01M 12/08; H01M 4/13; H01M 4/62; H01M 10/052; C08L 71/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리머, 고분자 전해질, 도펀트, 이중 결합, 전자 수용체, 자립형, 리튬 이차 전지

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	WO 2016-200785 A1 (IONIC MATERIALS, INC.) 2016.12.15 청구항 2, 25, 29, 51; 페이지 14, 15; 표 1, 2 참조.	1-16
Y	KR 10-2016-0037616 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.06 요약; 청구항 1; 도면 2; 단락 [0074], [0129]-[0137] 참조.	1-3,5-16
Y	US 2009-0163692 A1 (MOORE, D. R. 등) 2009.06.25 단락 [0049], [0063], [0072] 참조.	1-4,6-16
A	KR 10-2016-0024411 A (삼성전자주식회사) 2016.03.07 전체 문헌 참조.	1-16
A	RAINBOLT, J. E. 등, "Substituent effects on the geometric and electronic properties of tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ): a theoretical study", Molecular Simulation, 2013, 제39권, 제5호, 페이지 350-356 전체 문헌 참조.	1-16

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

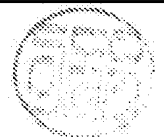
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일  
2018년 09월 27일 (27.09.2018)

국제조사보고서 발송일  
2018년 09월 27일 (27.09.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)  
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관  
이동욱  
전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2016-200785 A1	2016/12/15	CN 108140807 A CN 108140882 A EP 3304621 A1 EP 3304634 A1 JP 2018-517260 A JP 2018-521467 A KR 10-2018-0035781 A KR 10-2018-0036691 A US 2018-0175372 A1 US 2018-0198124 A1 WO 2016-200907 A1	2018/06/08 2018/06/08 2018/04/11 2018/04/11 2018/06/28 2018/08/02 2018/04/06 2018/04/09 2018/06/21 2018/07/12 2016/12/15
KR 10-2016-0037616 A	2016/04/06	KR 10-1795841 B1	2017/11/09
US 2009-0163692 A1	2009/06/25	없음	
KR 10-2016-0024411 A	2016/03/07	US 2016-0056502 A1 US 9634355 B2	2016/02/25 2017/04/25