

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0062616 (43) 공개일자 2016년06월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 16/00</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/0565</i> (2010.01) <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 10/46</i> (2006.01) <i>H01M 14/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0165603 (22) 출원일자 2014년11월25일 심사청구일자 2014년11월25일		(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (72) 발명자 이상영 부산 해운대구 세실로 174, 109동 1602호 (좌동, 삼성아파트) 서관용 울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, 402동 701호 (유니스트 교수아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 유미특허법인

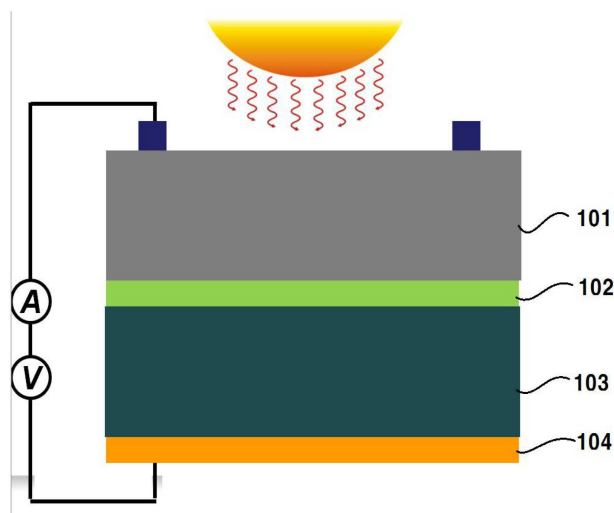
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 하이브리드 자가 충전 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

하이브리드 자가 충전 전지 및 이의 제조방법이 제공되고, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지는 태양 전지 셀 유닛, 그리고 태양 전지 셀 유닛 아래에 위치하는 애노드(anode) 층, 애노드(anode) 층 아래에 위치하는 전해질 층, 그리고 전해질 층 아래에 위치하는 캐소드(cathode) 층을 포함하는 리튬 이차 전지 유닛을 포함하고, 태양 전지 셀 유닛 및 리튬 이차 전지 유닛은 애노드(anode) 층 내 집전체를 공유하고, 애노드(anode) 층, 전해질 층, 또는 캐소드(cathode) 층 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

엄한돈

울산 울주군 범서읍 대리3길 10-13, 204호

황인찬

대전 서구 대덕대로21번길 25-17, 2층 (내동)

최근호

강원 강릉시 연곡면 해안로 1423

김세희

강원 횡성군 횡성읍 북천서로19번길 27, 3동 702호
(태우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711002062

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 미세기공구조 제어를 통한 고효율 리튬이차전지용 고안전성/고성능 복합분리막

기 여 율 1/2

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.30~2014.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

태양 전지 셀 유닛, 그리고

상기 태양 전지 셀 유닛 아래에 위치하는 애노드(anode) 층, 상기 애노드(anode) 층 아래에 위치하는 전해질 층, 그리고 상기 전해질 층 아래에 위치하는 캐소드(cathode) 층을 포함하는 리튬 이차 전지 유닛을 포함하고,

상기 태양 전지 셀 유닛 및 상기 리튬 이차 전지 유닛은 상기 애노드(anode) 층의 집전체를 공유하고,

상기 애노드(anode) 층, 상기 전해질 층, 또는 상기 캐소드(cathode) 층 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 2

제1항에서,

상기 과충전 방지제는 2 V 이상의 전압 하에서 지속적인 산화 및 환원 반응이 가능한 것인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 3

제2항에서,

상기 과충전 방지제는 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT), 10-에틸-페노시아진(10-ethyl-phenothiazine, EPT), 10-에틸-3-클로로-페노시아진(10-ethyl-3-chloro-phenothiazine, 3-chloro-EPT), 10-아이소프로필-페노시아진(10-isopropyl-phenothiazine, IPT), 또는 10-아세틸-페노시아진(10-acetyl-phenothiazine, APT) 중 적어도 하나를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 4

제2항에서,

상기 과충전 방지제는 0.01 내지 1.0 M 인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 5

제1항에서,

상기 애노드(anode) 층, 상기 전해질 층, 및 상기 캐소드(cathode) 층은 고상(solid state)인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 6

제5항에서,

상기 전해질 층은 가교 고분자 매트릭스를 포함하고, 상기 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머를 경화시켜 제조된 그물 구조의 고분자를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 7

제6항에서,

상기 가교 가능한 모노머는 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 8

제7항에서,

상기 가교 가능한 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 9

제6항에서,

상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 10

제9항에서,

상기 선형 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 11

제9항에서,

상기 선형 고분자는 상기 가교 고분자 매트릭스 총량에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 12

제1항에서,

상기 하이브리드 자가 충전 전지는 플렉서블(flexible)한 것인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 13

제6항에서,

상기 가교 고분자 매트릭스는 상기 애노드 층 및 상기 전해질 층 총량에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%로 포함되는 것인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 14

제1항에서,

하이브리드 자가 충전 전지의 두께는 10 내지 10000 μm 인 하이브리드 자가 충전 전지.

청구항 15

태양 전지 셀 유닛을 준비하는 단계,

상기 태양 전지 셀 유닛의 일면 위에 집전체를 위치시키고, 상기 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드(anode) 층을 위치시키는 단계,

상기 애노드(anode) 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전해질 혼합물을 코팅하여 전해질 층을 위치시키는 단계, 그리고

상기 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드(cathode) 층을 위치시키는 단계

를 포함하고,

상기 태양 전지 셀 유닛 및 상기 리튬 이차 전지 유닛은 상기 애노드(anode) 층을 공유하는 형태이고,

상기 전극 활물질 혼합물 또는 전해질 혼합물 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 16

제15항에서,

상기 과충전 방지제는 2 V 이상의 전압 하에서 지속적인 산화 및 환원 반응이 가능한 것인 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 17

제16항에서,

상기 과충전 방지제는 10-메틸-페노시아자진(10-methyl-phenothiazine, MPT), 10-에틸-페노시아자진(10-ethyl-phenothiazine, EPT), 10-에틸-3-클로로-페노시아자진(10-ethyl-3-chloro-phenothiazine, 3-chloro-EPT), 10-아이소프로필-페노시아자진(10-isopropyl-phenothiazine, IPT), 또는 10-아세틸-페노시아자진(10-acetyl-phenothiazine, APT) 중 적어도 하나를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 18

제16항에서,

상기 전극 활물질 혼합물 또는 상기 전해질 혼합물을 제조하기 위한 액체 전해질 내의 과충전 방지제의 몰농도는 0.01 내지 1.0 M 인 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 19

제15항에서,

상기 태양 전지 셀 유닛의 일면 위에 집전체를 위치시키고 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드 층을 위치시키는 단계, 상기 애노드 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전

해질 혼합물을 코팅하여 전해질 층을 위치시키는 단계, 또는 상기 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드 층을 위치시키는 단계 중 적어도 하나의 단계 이상 이후에 각각, 자외선을 조사하는 단계를 더 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 20

제15항에서,

상기 가교 가능한 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 21

제15항에서,

상기 전해질 혼합물의 가교 가능한 모노머는 상기 전해질 혼합물 내의 전해질 용액 총량에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%인 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 22

제15항에서,

상기 전극 활물질 용액 또는 상기 전해질 용액은 선형 고분자를 더 포함하는 것인 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 23

제22항에서,

상기 선형 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나인 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

청구항 24

제22항에서,

상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 모노머 및 상기 선형 고분자의 총량에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것인 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 하이브리드 자가 충전 전지 및 이의 제조방법이 제공된다.

배경 기술

- [0002] 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 PC 등 휴대용 전자기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원으로 사용되는 전지에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, 충전 가능한 리튬 이차 전지는 기존의 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 정도 높고 급속 충전이 가능하기 때문에 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [0003] 이러한 리튬 이차 전지가 자주 사용되고 있는 휴대용 전자 기기로는 카세트 테이프 플레이어, 콤팩트디스크 플레이어, MP3 플레이어, 휴대전화에 이어 동영상 구현할 수 있는 멀티미디어 플레이어로 발전하고 있다. 이러한 휴대용 멀티미디어 플레이어를 구동하기 위해서는 그에 적합한 전원이 요구된다.
- [0004] 그러나, 리튬 이차 전지는 전원장치가 존재하는 곳에서만 전지 셀을 충전시킬 수 있다는 문제점이 있다. 이에 따라 전자제품을 사용하지 않는 경우에는 태양 전지를 이용하여 전지 셀을 충전시킴으로써 전원장치에 관계없이 태양광이 있는 곳이면 어디서라도 충전이 가능한 이차 전지에 대한 개념이 제안되고 있다.
- [0005] 일반적으로 태양 전지 셀에서 생성된 전기에너지로 전지를 충전하기 위해서는, 충전 제어기(Charge Controller)가 필요하다.
- [0006] 왜냐하면, 태양 전지 셀은 빛을 받으면 전기에너지를 계속해서 생성하는데, 이 때 전지는 완전히 충전된 상태에서 계속해서 전기에너지를 받게 될 경우 과충전 현상이 일어나며, 이로 인해 전지의 수명 특성이 저하되고 폭발에 이를 수 있기 때문이다. 그러나, 충전 제어기(Charge Controller)의 비용 및 부피로 인해, 태양 전지 셀과 전지가 일체화된 소형 에너지 변환 및 저장 장치 연구 개발이 이루어 지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 일 실시예는 별도의 복잡한 시스템 없이 태양광을 이용하여 자가 충전이 가능하고, 과충전을 방지할 수 있을 뿐 아니라, 별도의 중간 제어장치가 필요 없어, 부피, 무게 및 두께가 최소화된 하이브리드 자가 충전 전지를 제공하기 위한 것이다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예는 연속적인 공정으로 태양 전지 셀과 리튬 이차 전지가 별도의 중간 제어장치의 필요 없이, 부피, 무게 및 두께가 최소화된 일체형 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에서는 전체 구조가 플렉서블한 하이브리드 자가 충전 전지와 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0010] 상기 과제 이외에도 구체적으로 언급되지 않은 다른 과제를 달성하는 데 본 발명에 따른 실시예가 사용될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 태양 전지 셀 유닛, 그리고 상기 태양 전지 셀 유닛 아래에 위치하는 애노드(anode) 층, 상기 애노드(anode) 층 아래에 위치하는 전해질 층, 그리고 상기 전해질 층 아래에 위치하는 캐소드(cathode) 층을 포함하는 리튬 이차 전지 유닛을 포함하고, 상기 태양 전지 셀 유닛 및 상기 리튬 이차 전지 유닛은 상기 애노드(anode) 층의 집전체를 공유하고, 상기 애노드(anode) 층, 상기 전해질 층, 또는 상기 캐소드(cathode) 층 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지를 제공한다.
- [0012] 상기 과충전 방지제는 2 V 이상의 전압 하에서 지속적인 산화 및 환원 반응이 가능할 수 있다.
- [0013] 상기 과충전 방지제는 10-메틸-페노사시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT), 10-에틸-페노사시아진(10-ethyl-phenothiazine, EPT), 10-에틸-3-클로로-페노사시아진(10-ethyl-3-chloro-phenothiazine, 3-chloro-EPT), 10-아이소프로필-페노사시아진(10-isopropyl-phenothiazine, IPT), 또는 10-아세틸-페노사시아진(10-acetyl-phenothiazine, APT) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 과충전 방지제는 0.01 내지 1.0 M 일 수 있다.
- [0015] 상기 애노드(anode) 층, 상기 전해질 층, 및 상기 캐소드(cathode) 층은 고상(solid state)일 수 있다.

- [0016] 상기 전해질 층은 가교 고분자 매트릭스를 포함하고, 상기 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머를 경화시켜 제조된 그물 구조의 고분자를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 가교 가능한 모노머는 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0018] 상기 가교 가능한 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0019] 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가질 수 있다.
- [0020] 상기 선형 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0021] 상기 선형 고분자는 상기 가교 고분자 매트릭스 총량에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [0022] 상기 하이브리드 자가 충전 전지는 플렉서블(flexible)할 수 있다.
- [0023] 상기 가교 고분자 매트릭스는 상기 애노드 층 및 상기 전해질 층 총량에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.
- [0024] 하이브리드 자가 충전 전지의 두께는 10 내지 10000 μm 일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 태양 전지 셀 유닛을 준비하는 단계, 상기 태양 전지 셀 유닛의 일면 위에 집전체를 위치시키고, 상기 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드(anode) 층을 위치시키는 단계, 상기 애노드(anode) 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전해질 혼합물을 코팅하여 전해질 층을 위치시키는 단계, 그리고 상기 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드(cathode) 층을 위치시키는 단계를 포함하고, 상기 태양 전지 셀 유닛 및 상기 리튬 이차 전지 유닛은 상기 애노드(anode) 층을 공유하는 형태이고, 상기 전극 활물질 혼합물 또는 전해질 혼합물 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 과충전 방지제는 2 V 이상의 전압 하에서 지속적인 산화 및 환원 반응이 가능할 수 있다.
- [0027] 상기 과충전 방지제는 10-메틸-페노시아자진(10-methyl-phenothiazine, MPT), 10-에틸-페노시아자진(10-ethyl-phenothiazine, EPT), 10-에틸-3-클로로-페노시아자진(10-ethyl-3-chloro-phenothiazine, 3-chloro-EPT), 10-아이소프로필-페노시아자진(10-isopropyl-phenothiazine, IPT), 또는 10-아세틸-페노시아자진(10-acetyl-phenothiazine, APT) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 전극 활물질 혼합물 또는 상기 전해질 혼합물을 제조하기 위한 액체 전해질 내의 과충전 방지제의 몰농도는 0.01 내지 1.0 M 일 수 있다.
- [0029] 상기 태양 전지 셀 유닛의 일면 위에 집전체를 위치시키고 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드 층을 위치시키는 단계, 상기 애노드 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전해질 혼합물을 코팅하여 전해질 층을 위치시키는 단계, 또는 상기 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드 층을 위치시키는 단계 중 적어도 하나의 단계 이상 이후에 각각, 자외선을 조사하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 가교 가능한 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 전해질 혼합물의 가교 가능한 모노머는 상기 전해질 혼합물 내의 전해질 용액 총량에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%일 수 있다.
- [0032] 상기 전극 활물질 용액 또는 상기 전해질 용액은 선형 고분자를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 선형 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메

타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0034] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 모노머 및 상기 선형 고분자의 총량에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지는 별도의 복잡한 시스템 없이 태양광을 이용하여 자가 충전이 가능하고, 과충전을 방지할 수 있을 뿐 아니라, 부피, 무게 및 두께가 최소화될 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 일체형 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법은 연속적인 하나의 공정에서 태양 전지 셀과 리튬 이차 전지가 별도의 중간 제어 장치의 필요 없이, 부피, 무게 및 두께가 최소화시킬 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지 및 이의 제조방법에 따르면, 전체 구조가 플렉서블한 하이브리드 자가 충전 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법을 단계별로 촬영한 사진과 함께 나타낸 그림이다.

도 3는 실시예 1에서 3 가지 경우의 전압 및 전류 변화의 측정 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 하이브리드 자가 충전 전지의 전압 드롭(drop)을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 하이브리드 자가 충전 전지의 전지 전압-시간의 관계를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 6은 실험예 1의 양극 활물질로는 LFO를 사용하고, 음극 활물질로는 LTO를 사용하고, 유리 분리막(galss separator)를 사용한 전지(full cell)에 대한 과충전에 의한 전지 성능 저하를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 명세서의 실험예 1의 양극 활물질로는 NCM(를 사용하고, 음극 활물질로는 흑연(graphite)를 사용하고, 유리 분리막(galss separator)를 사용한 전지(full cell)에 대한 과충전에 의한 전지 성능 저하를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 명세서의 실험예 2에서, 과충전 방지제인 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함되지 않은 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 명세서의 실험예 2에서, 과충전 방지제인 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함된 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 명세서의 실험예 3에서, 1, 3 및 6 회 충방전 사이클 후의 과충전 방지제인 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함되지 않은 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 명세서의 실험예 3에서, 1, 10 및 20 회 충방전 사이클 후의 과충전 방지제인 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함된 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0040] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로

설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

- [0041] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "아래에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 아래에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 널리 알려진 구성에 관한 설명은 생략한다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지의 모식도이다.
- [0043] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에서는 태양 전지 셀 유닛, 그리고 태양 전지 셀 유닛 아래에 위치하는 애노드(anode) 층, 애노드(anode) 층 아래에 위치하는 전해질 층, 그리고 전해질 층 아래에 위치하는 캐소드(cathode) 층을 포함하는 리튬 이차 전지 유닛을 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지를 제공한다.
- [0044] 태양 전지 셀 유닛은 태양광이 입사되는 방향에 위치하는 전면 전극, 전면 전극과 마주보는 후면 전극, 그리고 전면 전극과 후면 전극 사이에 위치하는 PN 접합층을 포함할 수 있다. 다만, 리튬 이차 전지 유닛의 집전체 층을 태양전지의 후면전극과 공유할 수 있어, 리튬 이차 전지 유닛의 집전체를 생략할 수 있다.
- [0045] 보다 구체적으로, 태양전지의 하부전극(애노드 층)과 이차전지의 집전체 층을 공유할 수 있다. 이를 통해, 별도의 복잡한 시스템 없이 태양광을 이용하여 자가 충전이 가능하고, 별도의 중간 제어장치가 필요 없어, 부피, 무게 및 두께가 최소화된 하이브리드 자가 충전 전지를 제공할 수 있다.
- [0046] 또한, 태양전지의 경우, 어떠한 재료 및 형태로도 하이브리드 자가 충전 전지가 가능할 수 있다. 구체적인 예를 들어, 단결정실리콘, 다결정실리콘, 비정질실리콘, 유기태양전지, CIGS 태양전지, CdTe 태양전지, DSSC 태양전지 등과 같은 태양전지를 활용할 수 있다.
- [0047] 또한, 애노드(anode) 층, 전해질 층, 또는 캐소드(cathode) 층 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함할 수 있다. 과충전 방지제는 하이브리드 자가 충전 전지가 과충전 되는 것을 방지할 수 있다.
- [0048] 과충전 방지제는 약 2 V 이상의 전압 하에서 지속적인 산화 및 환원 반응이 가능한 것일 수 있다. 상기 전압 범위 내에서, 과충전 방지제는 반복적으로 산화 및 환원 반응을 통해 하이브리드 자가 충전 전지의 과충전을 지속적으로 막아, 하이브리드 자가 충전 전지의 안정적인 충방전이 가능하도록 할 수 있다.
- [0049] 예를 들어, 과충전 방지제는 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT), 10-에틸-페노시아진(10-ethyl-phenothiazine, EPT), 10-에틸-3-클로로-페노시아진(10-ethyl-3-chloro-phenothiazine, 3-chloro-EPT), 10-아이소프로필-페노시아진(10-isopropyl-phenothiazine, IPT), 또는 10-아세틸-페노시아진(10-acetyl-phenothiazine, APT) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 과충전 방지제는 10-메틸-페노시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)일 수 있다.
- [0050] 과충전 방지제는 약 0.01 내지 1.0 M 일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 애노드 또는 캐소드 층은 집전체 및 집전체 위에 형성된 전극 혼합물 층을 포함할 수 있다. 전극 혼합물 층은 전극 활물질, 도전재, 가교 고분자 매트릭스, 해리 가능한 염, 및 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0052] 한편, 전해질 층은 가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 해리 가능한 염, 및 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 구현예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지는 애노드(anode) 층, 전해질 층, 및 캐소드(cathode) 층 모두 가교 고분자 매트릭스를 포함함으로써, 전해질 층에만 가교 고분자 매트릭스가 포함된 경우에 비해, 전해질 층 이외의 구성도 인쇄 공정을 이용하여 전극 제조가 가능하며, 또한 전극-전해질 층 간 계면이 향상되는 효과가 있다.

- [0054] 애노드(anode) 층, 전해질 층, 및 캐소드(cathode) 층은 고상(solid state)일 수 있다. 예를 들어, 애노드(anode) 층, 전해질 층, 및 캐소드(cathode) 층은 광가교 모노머를 경화시킨 가교 고분자 매트릭스에 애노드 또는 캐소드 층에는 전극 활물질 및 도전체가 도입되고, 전해질 층에는 무기 입자와 액체 전해질이 각각 도입되어 제조될 수 있으므로, 애노드(anode) 층, 전해질 층, 및 캐소드(cathode) 층 모두는 고상(solid state)일 수 있다.
- [0055] 전해질 층은 가교 고분자 매트릭스를 포함하고, 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머를 경화시켜 제조된 그물 구조의 고분자를 포함할 수 있다.
- [0056] 가교 고분자 매트릭스는 3차원의 망상 구조를 가지고, 여기에 나노 무기 입자가 충전되며, 상기 나노 무기 입자들 사이에 공극이 생겨, 이러한 공극은 해리 가능한 염 및 유기 용매로 구성된 액체 전해질로 채워져서 리튬 이온이 이동하는 이동 통로를 제공하게 된다. 상기 액체 전해질은 고비점 액체 전해질일 수 있다.
- [0057] 이에 따라, 순차적인 인쇄(프린팅) 공정을 통해 애노드(anode) 층, 전해질 층, 및 캐소드(cathode) 층을 포함하는 리튬 이차 전지 유닛의 제조가 가능하며, 각 층이 물리적으로 잘 결합되어 존재하고 있어, 궁극적으로 애노드 또는 캐소드 층과 전해질 층의 계면이 매우 안정적으로 형성될 수 있다. 또한, 액체 전해질을 포함하고 있어, 별도의 추가 액체 전해질 및 분리막의 사용 없이도 우수한 이온전도도가 달성될 수 있다.
- [0058] 가교 가능한 모노머는 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 가교 가능한 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트(Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate), 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 가교 고분자 매트릭스는 특히 가교 가능한 모노머를 광가교시켜 제조될 수 있다. 이 경우 빠른 시간에 효율적으로 리튬 이차 전지 유닛을 제조할 수 있다.
- [0060] 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조를 가질 수 있다. 이 경우 상기 복합 전해질 및 복합 전극-복합 전해질 합체는 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 유연성이 개선된 고체 고분자 복합 전해질은 전지에 도입하였을 때 굽힘(bending) 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동시킬 수 있다. 이러한 특성으로부터 다양한 형태의 플렉서블 전지에 적용할 수 있는 가능성을 기대할 수 있다.
- [0061] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 모노머와 혼합이 쉽고 액체 전해질을 함유할 수 있는 능력이 큰 고분자가 바람직하다. 예를 들어, 선형 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌 (Poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene, PVdF-co-HFP), 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리비닐아세테이트 (Polyvinylacetate, PVA), 폴리아크릴로니트릴 (Polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide, PEO), 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0062] 선형 고분자는 가교 고분자 매트릭스 총량에 대하여 약 1 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 약 1 중량% 내지 80 중량%, 약 1 중량% 내지 70 중량%, 약 1 중량% 내지 60 중량%, 약 1 중량% 내지 50 중량%, 약 1 중량% 내지 40 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 즉, 상기 가교 가능한 고분자와 상기 선형 고분자는 99:1 내지 10:90의 범위로 혼합될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다.
- [0063] 하이브리드 자가 충전 전지는 플렉서블(flexible)한 것일 수 있다.
- [0064] 하이브리드 자가 충전 전지는 가교 고분자 매트릭스를 포함함으로써 우수한 기계적 물성을 보유할 수 있으며, 이를 플렉서블 전기화학 소자에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전기 화학 소자의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.
- [0065] 가교 고분자 매트릭스는 애노드 층 및 전해질 층 총량에 대하여 약 1 중량% 내지 80 중량%, 예컨대 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 가교 고분자 매트릭스가 상기 범위로 포함될 경우, 전기화학소자의 성능과 제조 과정의 용이성이 도모될 수 있다.
- [0066] 하이브리드 자가 충전 전지의 두께는 약 10 내지 10000 μm 일 수 있다. 상기 범위는 플렉서블 특성을 만족할 수

있다. 보다 구체적으로, 두께가 얇을수록 플렉서블 특성에 유리할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0067] 무기 입자는 전해질 층의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 프린팅이 가능하도록 할 수 있다.
- [0068] 무기 입자는 구체적으로 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiC , 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0069] 일 예로 무기 입자는 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 , 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0070] 무기 입자는 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 리튬 이자 전지 유닛 및 이를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] 무기 입자의 평균 직경은 약 $0.001\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$, 예컨대 약 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$, 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$, 약 $0.001\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$, 약 $0.001\ \mu\text{m}$ 내지 $1\ \mu\text{m}$, 약 $0.001\ \mu\text{m}$ 내지 $0.5\ \mu\text{m}$, 약 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 $0.5\ \mu\text{m}$, 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $0.5\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 하이브리드 자가 충전 전지는 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.
- [0072] 또한 무기 입자는 균일한 입경을 가진 것들을 사용할 수 있다.
- [0073] 무기 입자는 전해질 층의 고체 고분자 전해질 총량에 대하여 약 1 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 약 10 중량% 내지 90 중량%, 약 20 중량% 내지 90 중량%, 약 30 중량% 내지 90 중량%, 약 40 중량% 내지 90 중량%, 약 50 중량% 내지 90 중량%, 약 60 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 무기 입자가 상기 범위만큼 포함될 경우, 전해질 층의 고체 고분자 전해질은 적절한 점도를 가질 수 있고 프린팅이 가능하며 우수한 분산도를 가질 수 있다.
- [0074] 해리 가능한 염은 예를 들어 리튬염일 수 있다. 이는 상기 유기 용매에 해리되어 소자 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하고 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 한다.
- [0075] 해리 가능한 염으로는 예컨대, 리튬헥사플루오로포스페이트 (LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬헥사플루오르안티모네이트 (LiSbF_6), 리튬헥사플루오르아세네이트 (LiAsF_6), 리튬디플루오르메탄설포네이트 ($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), 과염소산리튬(LiClO_4), 리튬알루미늄에이트(LiAlO_2), 리튬테트라클로로알루미늄에이트 (LiAlCl_4), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이트 보레이트 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), 리튬트리플루오로 메탄설포닐이미드 ($\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$)(여기서, x 및 y는 자연수임), 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0076] 해리 가능한 염의 유기 용매에 대한 농도는 약 0.1M 내지 2.0M일 수 있다. 이 경우 전해질 층의 고체 고분자 전해질은 적절한 적도도 및 점도를 가질 수 있고 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0077] 상기 유기 용매는 가교 고분자 매트릭스와 무기 입자 사이의 공극에 함침되어 존재할 수 있다. 상기 유기 용매는 고비점(high boiling point) 액체 전해질일 수 있으며, 소자의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0078] 상기 유기 용매로는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 또는 비양성자성 용매 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0080] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.
- [0081] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이름, 디글라이름, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다.
- [0082] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란

(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

- [0083] 상기 유기 용매는 구체적으로, 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트 (propylene carbonate), 감마-부티로락톤(g-butylrolactone) 등과 같은 환형의 카보네이트계 용매일 수 있다. 또한 상기 유기 용매는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르(ethylene glycol dimethyl ether) 등과 같은 글림(glyme) 용매일 수 있다.
- [0084] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0085] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법을 단계별로 촬영한 사진과 함께 나타낸 그림이다.
- [0086] 도 2를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에서는 태양 전지 셀 유닛을 준비하는 단계, 태양 전지 셀 유닛의 일면 위에 집전체를 위치시키고 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드(anode) 층을 위치시키는 단계, 애노드(anode) 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전해질 혼합물을 코팅하여 전해질 층을 위치시키는 단계, 그리고 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드(cathode) 층을 위치시키는 단계를 포함하는 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법을 제공한다. 이하, 하이브리드 자가 충전 전지의 기술한 구성의 설명과 동일한 내용은 생략한다.
- [0087] 먼저, 태양 전지 셀 유닛을 준비하는 단계(미도시)는 하이브리드 자가 충전 전지에서 태양광 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 태양 전지 셀 유닛을 준비하는 단계이다. 그리고, 태양 전지 셀 유닛은 태양광이 입사되는 방향에 위치하는 전면 전극, 전면 전극과 마주보는 후면 전극, 그리고 전면 전극과 후면 전극 사이에 위치하는 PN 접합층을 포함할 수 있다.
- [0088] 다음으로, 태양 전지 셀 유닛의 일면 위에 집전체를 위치시키고 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드(anode) 층을 위치시키는 단계(S1)는 태양 전지 셀 유닛의 활성 면 위에 애노드 층을 형성시키기 위한 집전체를 위치시키는 단계이다. 이 단계에서, 형성되는 애노드 층은 태양 전지 셀 유닛 및 이후 적층되는 리튬 이차 전지 유닛의 애노드 층 역할을 동시에 수행할 수 있도록 공유하는 형태일 수 있다.
- [0089] 다음으로, 애노드(anode) 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전해질 혼합물을 코팅하여 전해질 층을 위치시키는 단계(S2)는 리튬 이차 전지 유닛의 전해질 층을 형성시키는 단계이다.
- [0090] 다음으로, 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드(cathode) 층을 위치시키는 단계(S3)는 리튬 이차 전지 유닛의 캐소드 층을 형성시키는 단계이다.
- [0091] 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법은 캐소드 층 형성 이후에 밀봉하는 단계를 더 포함할 수 있다. 외부 충격이나 오염물질로부터 하이브리드 자가 충전 전지를 보호하기 위하여 하이브리드 자가 충전 전지를 밀봉하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이로 인해, 외부 충격, 오염 물질에 수분 및 대기 노출에 의한 전지의 손상 방지 등에 대해 안정성을 확보할 수 있다.
- [0092] 전극 활물질 혼합물 또는 전해질 혼합물 중 적어도 하나는 과충전 방지제를 포함할 수 있다.
- [0093] 과충전 방지제는 약 2 V 이상의 전압 하에서 지속적인 산화 및 환원 반응이 가능한 것일 수 있다.
- [0094] 과충전 방지제는 10-메틸-페노사시아진(10-methyl-phenothiazine, MPT), 10-에틸-페노사시아진(10-ethyl-phenothiazine, EPT), 10-에틸-3-클로로-페노사시아진(10-ethyl-3-chloro-phenothiazine, 3-chloro-EPT), 10-아이소프로필-페노사시아진(10-isopropyl-phenothiazine, IPT), 또는 10-아세틸-페노사시아진(10-acetyl-phenothiazine, APT) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0095] 전극 활물질 혼합물 또는 전해질 혼합물을 제조하기 위한 액체 전해질 내의 과충전 방지제의 몰농도는 약 0.01 내지 1.0 M 일 수 있다.
- [0096] 하이브리드 자가 충전 전지의 제조방법은 집전체 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 애노드 층을 위치시키는 단계, 애노드 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전해질 혼합물을 코팅하여

여 전해질 층을 위치시키는 단계, 또는 전해질 층 위에 가교 가능한 모노머를 포함하는 전극 활물질 혼합물을 코팅하여 캐소드 층을 위치시키는 단계 중 적어도 하나의 단계 이상 이후에 각각, 자외선을 조사하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0097] 코팅된 전해질 혼합물에서 모노머가 광가교되면 그물 구조의 가교 고분자 매트릭스가 형성되고, 가교 고분자 매트릭스의 내부에 무기 입자가 균일하게 분포되어 있는 형상이 된다. 여기에 해리 가능한 염 및 유기 용매가 함침되어, 고상의 전해질 층이 형성된다. 즉, 상기 제조 방법에 의하여 전해질 혼합물은 고상의 전해질 층이 된다.

[0098] 전해질 혼합물은 페이스트 형태로, 프린팅 공정을 통하여 전극 위에 직접 도입이 가능하다. 즉, 고유의 유연학적 특성으로 인해, 기존의 액체 전해질 및 고체 고분자 전해질과는 다르게, 롤투롤(roll-to-roll) 공정으로 확대 가능한 프린팅 공정 적용이 가능하다. 이에 전지의 디자인 다양성 및 제조 공정을 단순화 할 수 있다.

[0099] 또한 인쇄 공정 도입을 통하여 전해질이 전극에 직접 도포됨에 따라 전극의 활물질들 사이에 전해질이 물리적으로 잘 결합되어 존재하고 있으며 일종의 인터라킹(interlocking) 구조를 형성할 수 있다. 이에 따라 전극과 전해질 간의 계면을 안정화시켜 전기 화학 소자의 성능을 개선할 수 있다.

[0100] 상기 방법에 따르면, 가교 가능한 모노머, 무기 입자, 해리 가능한 염, 및 유기 용매의 조성 조절이 쉬우며 이들의 최적화를 통하여 높은 이온 전도 확보가 가능하다.

[0101] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] <제조예 1> 전극 혼합물 및 전해질 혼합물의 제조

[0103] 전극 제조를 위한 양극 활물질로는 평균 입도 약 500 nm 크기의 LiFePO_4 (LFP), 음극 활물질로는 평균 입도 약 10 μm 의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), 도전재는 평균 입도 약 40 nm의 Super-P, 고분자 매트릭스를 형성할 광가교 모노머로는 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 액체 전해질로는 환형 카보네이트계 유기용매(ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC) = 약 1/1 (v/v))에 약 1 몰의 LiPF_6 가 녹아있는 고비점 액체 전해질을 사용한다. 또한, 상기 액체 전해질은 약 0.1 M의 과충전 방지제인 10-메틸-페노시아자진(10-methyl-phenothiazine, MPT)을 포함한다.

[0104] 전해질 혼합물 제조를 위한 무기 입자로는 평균 입도 약 300 nm 크기의 Al_2O_3 , 고분자 매트릭스를 형성할 광가교 모노머로는 상기 광가교 모노머, 액체 전해질로는 상기 액체 전해질을 사용한다.

[0105] (전극 혼합물의 제조)

[0106] 먼저, 전극(양극 및 음극) 혼합물을 제조한다. 상기 양극 활물질:상기 도전재를 약 90:10의 중량비로, 상기 음극 활물질:상기 도전재를 약 80:20의 중량비로 섞어 양극 복합체 및 음극 복합체를 제조한다.

[0107] 상기 고비점 액체 전해질에 상기 광가교 모노머를 투입하여 약 20 분 동안 상온에서 교반하고, 그 함량은 고비점 액체 전해질:광가교 모노머를 약 85:15의 중량비로 하여 전해질 용액을 제조한다.

[0108] 상기 전해질 용액에 상기 양극 복합체 및 상기 음극 복합체를 각각 첨가하여 혼합하고, 볼-밀링 방법으로 약 5 분간 분산시켜 양극 혼합물 및 음극 혼합물을 각각 제조한다. 이때, 양극 복합체:전해질 용액의 중량비는 약 1:1.4이고, 음극 복합체:전해질 용액의 중량비는 약 1:2가 되도록 한다.

[0109] (전해질 혼합물 제조)

[0110] 다음으로, 전해질 혼합물을 제조한다. 상기 고비점 액체 전해질에 상기 광가교 모노머를 투입하여 약 20 분 동안 상온에서 교반하고, 그 함량은 고비점 액체 전해질:광가교 모노머를 약 85:15의 중량비로 하여 전해질 용액을 제조한다.

[0111] 무기 입자로는 평균 입도 약 300 nm 크기의 Al_2O_3 를 사용하고, 액체 전해질로는 상기 전해질 용액을 사용한다. 상기 전해질 용액에 상기 무기 입자를 투입하여, 볼-밀링 방법으로 약 40 분간 분산시켜 전해질 혼합물을 제조

한다. 이때 전해질 용액:무기 입자의 중량비는 약 1:2가 되도록 한다.

[0112] <실시예 1>하이브리드 자가 충전 전지의 제조

[0113] 먼저, 높은 전압(Voc: 7.7 V)을 가지는 태양 전지 셀(2724-10GRY) 유닛을 준비한다. 상기 태양 전지 셀 유닛의 활성 면(active site)에 적층되는 리튬 이차 전지 유닛과 연결되도록 집전체를 형성시킨다. 이 때, 집전체는 Al계 물질이고, 금속 호일을 단순 부착하는 방법으로 형성한다.

[0114] 다음으로, 상기 집전체 위에 제조예 1의 음극 혼합물을 코팅하고, 자외선을 조사하여 애노드(anode) 층을 형성시킨다. 이어서, 상기 애노드 층 위에 제조예 1의 전해질 혼합물을 코팅하고, 자외선을 조사하여 전해질 층을 형성시킨다. 다음으로, 상기 전해질 층 위에 제조예 1의 양극 혼합물을 코팅하고 자외선을 조사하여 캐소드(cathode) 층을 형성시켜, 하이브리드 자가 충전 전지를 제조한다.

[0115] <실험예 1> 하이브리드 자가 충전 전지의 성능 평가

[0116] 태양 전지 셀(2724-10GRY) 유닛 단독, 상기 태양 전지 셀(2724-10GRY) 유닛과 다이오드(1N4002), 그리고 상기 태양 전지 셀(2724-10GRY) 유닛과 다이오드 및 리튬 이차 전지(양극-LFP/음극-LTO)를 회로로 연결한 3 가지 경우에 대하여, 포텐시오스탯(potentiostat) 및 케이틀리(Keithley) 2400을 이용하여, 전류 및 전압 변화를 측정한다.

[0117] 도 3은 상기 3 가지 경우의 전압 및 전류 변화의 측정 데이터를 나타낸 그래프이다.

[0118] 도 3을 참조하면, 리튬 이차 전지가 연결되는 경우, 태양 전지 셀 유닛 단독이나 태양 전지 셀 유닛 및 다이오드를 포함하는 경우보다 전류와 전압이 모두 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 이와 별도로, 실시예 1에서 제조된 하이브리드 자가 충전 전지에 대하여, 태양광 조사를 통해, 약 1시간 동안 초기 전압 1.6 V의 리튬 이차 전지 유닛(양극-LFP/음극-LTO)을 과잉 충전으로 약 4.2 V까지 충전하고, 이 후 전압 드롭(drop)을 측정한다. 그 결과를 도 4에서 나타내고 있다.

[0120] 도 4는 태양전지 구동 특성을 1) 태양전지 단일, 2) 태양전지와 다이오드 연결, 및 3)태양전지, 다이오드 및 배터리 연결을 비교한 결과이다.

[0121] 태양전지의 구동특성은 전류, 최대전류, 전압, 최대전압으로 비교하였으며, 단일형 태양전지보다 다이오드 연결시 다이오드 자체 저항에 의해 전압과 전류가 감소하는 것을 확인하였다.

[0122] 또한, 태양전지+다이오드 구조에 배터리를 추가 연결시 배터리 내부 전압(비충전 상태에서 갖는 초기 전압)을 제외한 만큼의 전압이 전체 회로에서 측정됩니다. 또한, 전류가 크게 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

[0123] 상기 결과로부터 태양전지의 발전 전력이 배터리로 충전되고 있으며, 배터리와 배터리 사이에 다이오드를 연결시, 다이오드로 인한 불필요 저항이 회로의 효율을 감소시키는 것을 알 수 있다.

[0124] 또한, 전지 전압-시간을 측정하고, 이를 도 5에 나타낸다.

[0125] 도 5는 태양전지를 이용하여 배터리를 충전시킨 결과로, 보다 구체적으로 시간에 따른 배터리 전압을 측정 결과이다.

[0126] 시간에 따라 안정적으로 배터리 충전이 발생하였으며, 별도의 과충전 방지 시스템이 존재 않아 전압이 지속적으로 상승하는 것을 확인하였다.

[0127] <실험예 2>과충전에 의한 전지 성능 저하 평가

[0128] 전지의 과충전에 의한 성능 저하 정도를 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행한다.

[0129] 먼저, 양극 활물질로는 LFP (입도 300 nm)를 사용하고, 음극 활물질로는 LTO (입도 20 μ m)를 사용하고, 전해질은 1.0 M LiPF₆ in EC/DEC(1/1, v/v)이고, 유리 분리막(galss separator)를 사용한 전지(full cell) 3 개를 준

비한다.

[0130] 하나는 배터리 사이클러(battery cycler)를 통해 상기 전지(full cell)을 충전하고, 다른 하나는, 태양 전지 셀을 통해 약 2.7 V를 충전하고, 나머지 하나는 태양 전지 셀을 통해 약 4.2 V를 충전한다. 상기 3 개의 충전된 전지에 대하여, 포텐시오스탯(potentiostat) 및 케이틀리(Keithley) 2400을 이용하여, 전류 0.5 C 율속으로 방전 할 때의 전압 변화를 측정하여, 그 결과를 도 6에 나타내고 있다.

[0131] 도 6을 참조하면, 그래프 내의 검정색은 배터리 사이클러(battery cycler)를 통해 상기 전지(full cell)을 충전한 것이고, 파란색은 태양 전지 셀을 통해 약 2.7 V를 충전한 것이고, 빨간색은 태양 전지 셀을 통해 약 4.2 V를 충전한 것이다.

[0132] 도 6을 참조하면, 상기 전지가 약 4.2 V까지 과충전 되었을 경우 심각한 성능 저하를 나타냄을 알 수 있다.

[0133] <실험예 3>과충전 방지제를 통한 전지 성능 개선 평가

[0134] 과충전 방지제를 통한 전지 성능 개선을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행한다.

[0135] 먼저, LFP 양극 활물질 (입도 300 nm), 유리 분리막(glass separator), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하는 전해질, LTO 음극 활물질 (입도 20 μ m)을 포함하는 전지(full cell)와 상기 전지의 전해질에 0.1 M의 10-메틸-페노사이아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)를 더 포함하는 전해질을 포함하는 전지를 각각 준비한다.

[0136] 다음으로, 상기 2 개의 전지에 대하여, LFP 양극/LTO 음극 시스템 하에서 과충전 방지제의 작동 여부를 확인하기 위해 0.1 C 율속으로 충방전을 1회 수행한다.

[0137] 상기 2 개의 전지에 대하여 포텐시오스탯(potentiostat) 및 케이틀리 (Keithley) 2400을 이용하여, 전류 및 전압 변화를 측정하여, 그 결과를 도 8 및 9에 나타내고 있다.

[0138] 도 8는 과충전 방지제인 10-메틸-페노사이아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함되지 않은 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타내고, 도 9은 과충전 방지제인 10-메틸-페노사이아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함된 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸다.

[0139] 도 8를 참조하면, 충전시 전지 전압이 2.5 V까지 증가하는 일반적인 모습을 보인다. 도 9을 참조하면, 충전시 전압이 증가하지 않고 약 1.8 V 부근에서 일정하게 유지되며 방전 거동도 안정한 모습을 확인할 수 있다. 따라서, 과충전 방지제의 LFP 양극/LTO 음극 시스템 하에서 작동 여부를 확인할 수 있다.

[0140] <실험예 4>과충전 방지제를 통한 전지 성능 개선 평가

[0141] 전지를 수 회 이상 과충전하는 경우, 과충전 방지제를 통한 전지 성능 개선을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행한다.

[0142] 실험예 2에서, 과충전 방지제를 포함하지 않은 전지에 대하여는 실험예 3의 충방전을 약 6 회까지 반복하여 수행하고, 과충전 방지제를 포함하는 전지에 대하여는 실험예 2의 충방전을 약 20 회까지 반복하여 수행한다. 이 때, 약 0.1 C로 충전 및 방전을 수행하고, 충전 시에는 약 150 % 이상으로 과충전 한다.

[0143] 상기 2 개의 전지에 대하여 포텐시오스탯(potentiostat) 및 케이틀리 (Keithley) 2400을 이용하여, 전류 및 전압 변화를 측정하여, 그 결과를 도 10 및 11에 나타내고 있다.

[0144] 도 10는 1, 3 및 6 회 충방전 사이클 후의 과충전 방지제인 10-메틸-페노사이아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함되지 않은 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타내고, 도 11은 1, 10 및 20 회 충방전 사이클 후의 과충전 방지제인 10-메틸-페노사이아진(10-methyl-phenothiazine, MPT)이 포함된 전지의 충전 용량(capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸다.

[0145] 도 10을 참조하면, 충방전 사이클이 1회(검정색 그래프), 3회(빨간색 그래프) 및 6회(파란색 그래프)인 경우 모두에서, 충전 용량이 약 160 mAh/g 부근에서 전압이 급격히 증가한다.

[0146] 그러나, 도 11을 참조하면, 충방전 사이클이 1회(검정색 그래프), 10회(빨간색 그래프) 및 20회(파란색 그래프)인 경우 모두에서, 충전 용량이 약 160 mAh/g을 넘어서도 일정한 전압을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[0147] 따라서, 이를 통해, 전극 혼합물 또는 전해질 혼합물 내의 10-메틸-페노사이아진(10-methyl-phenothiazine,

MPT)는 전지의 과충전을 방지함을 할 수 있다.

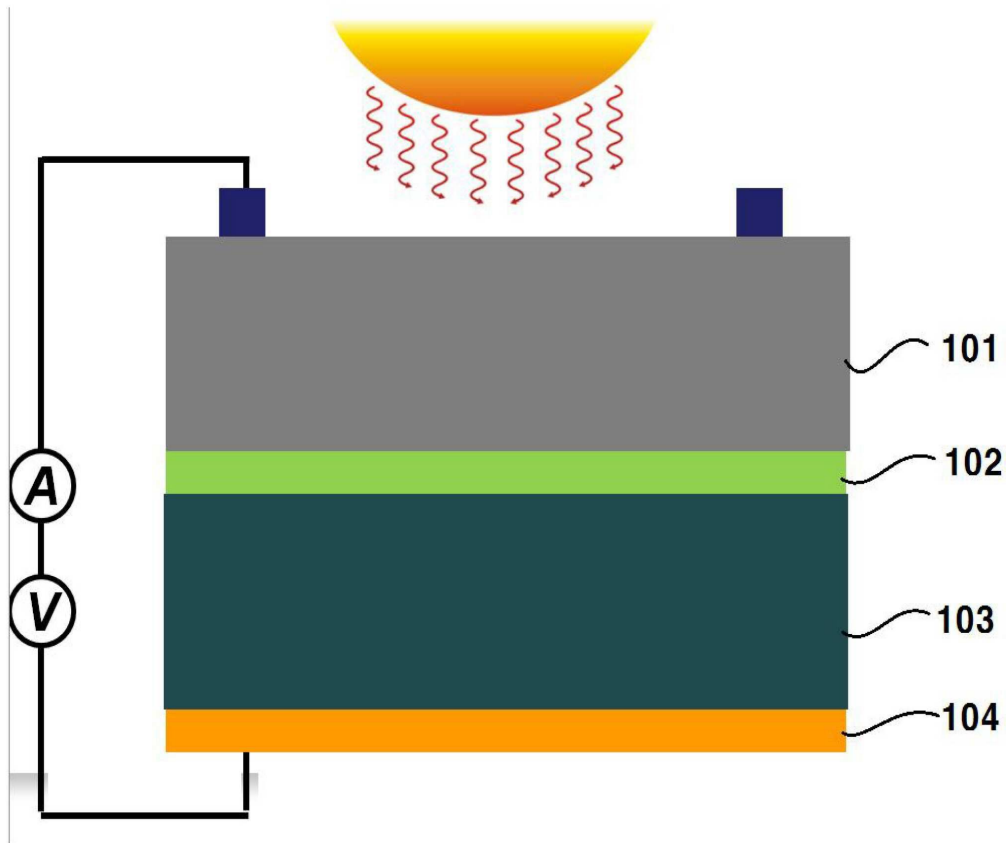
[0148] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

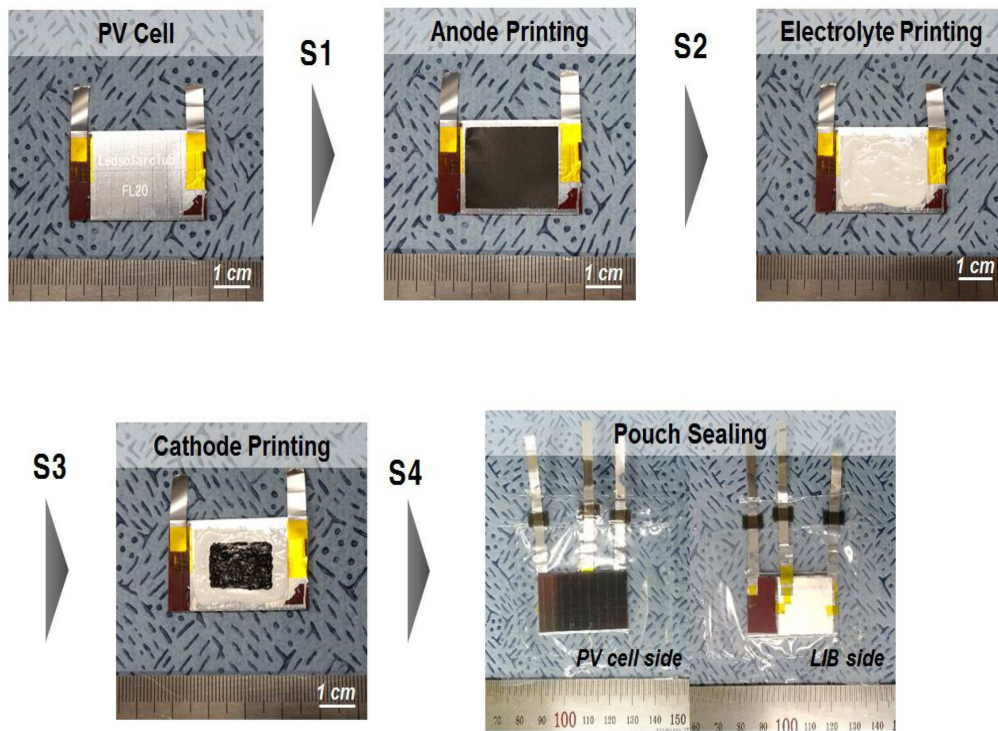
[0149] 101: 태양 전지 셀 유닛 102: 애노드 층
103: 전해질 층 104: 캐소드 층

도면

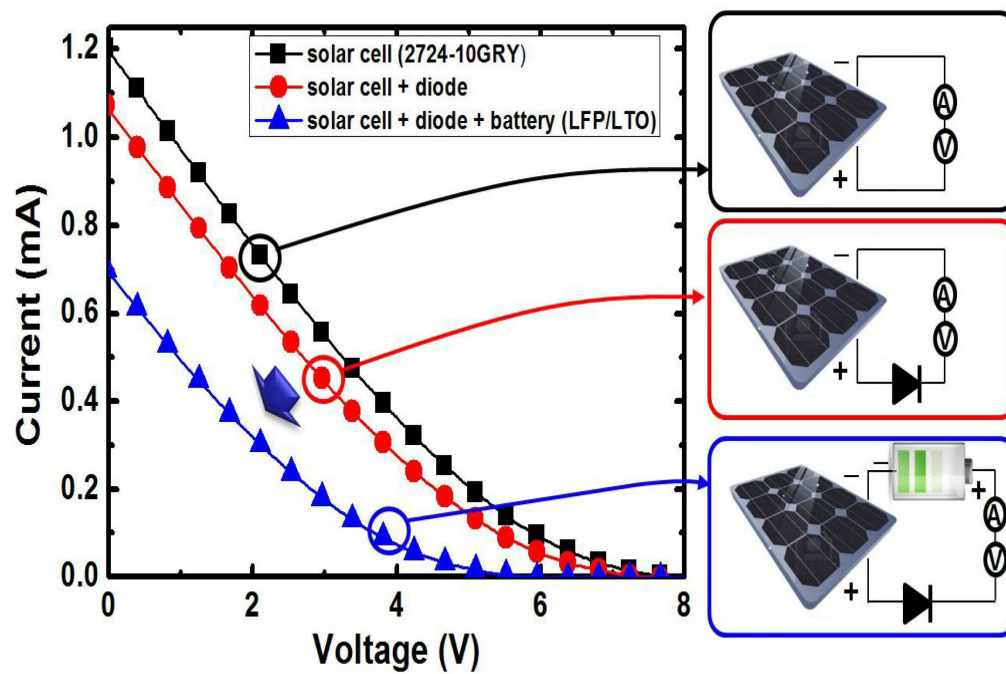
도면1



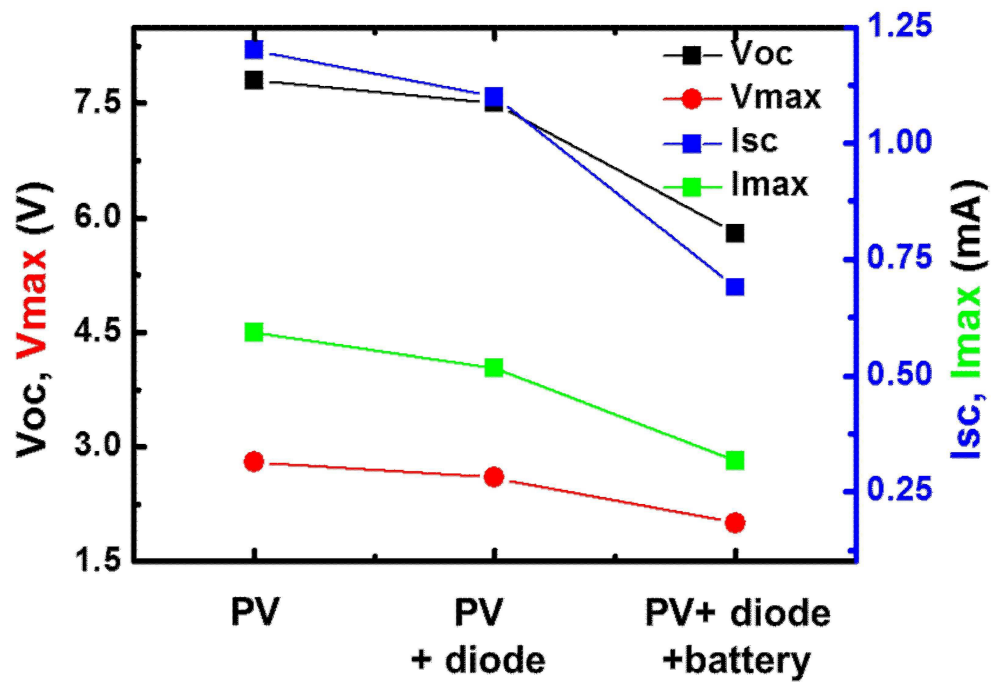
도면2



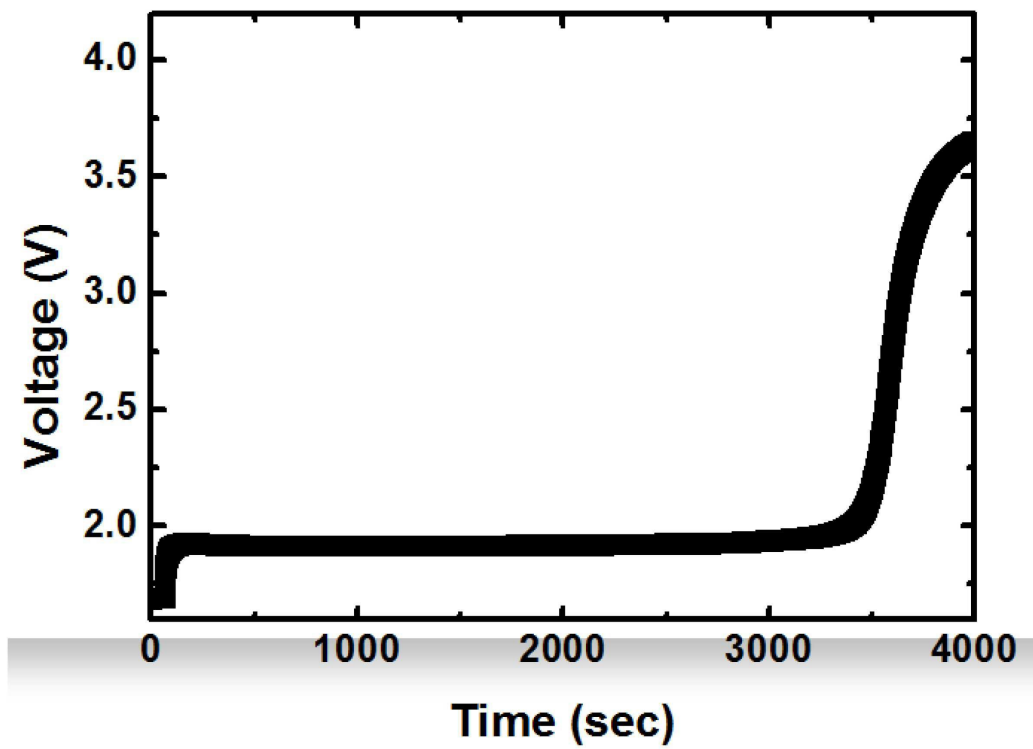
도면3



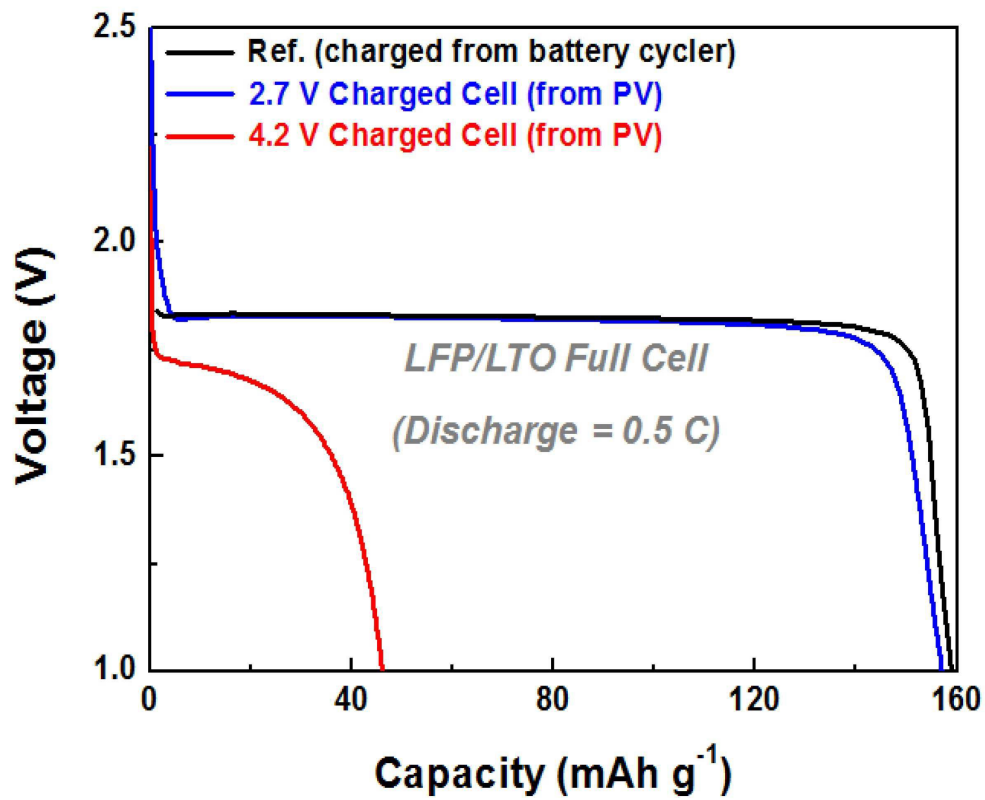
도면4



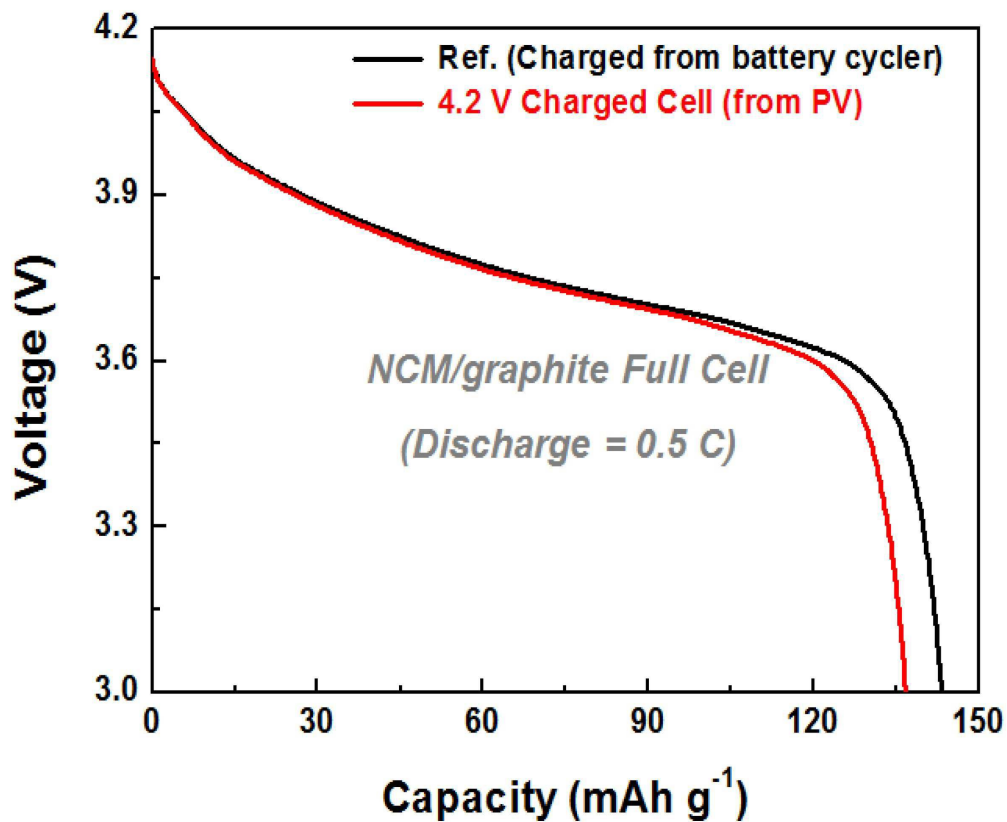
도면5



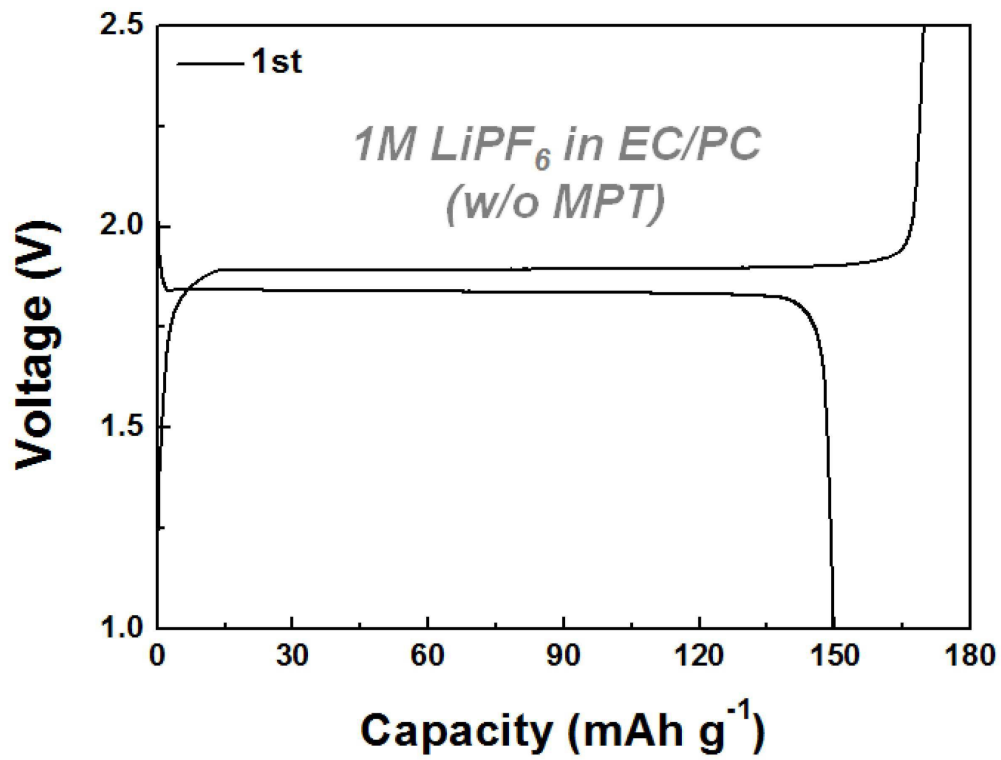
도면6



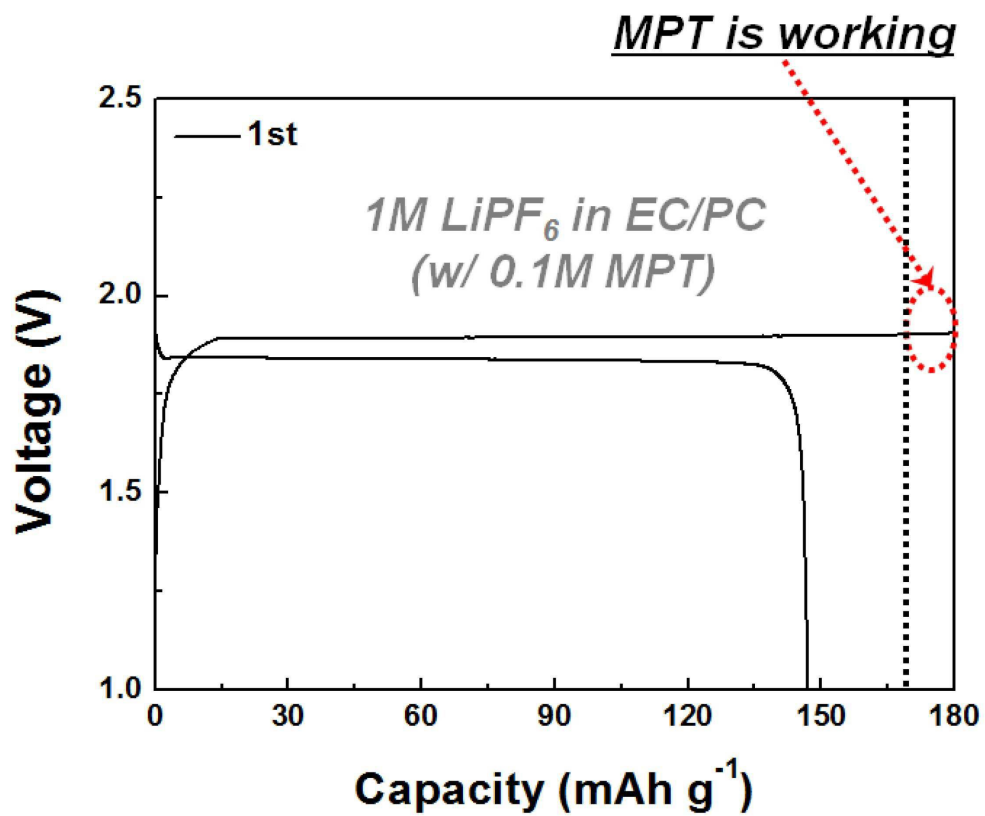
도면7



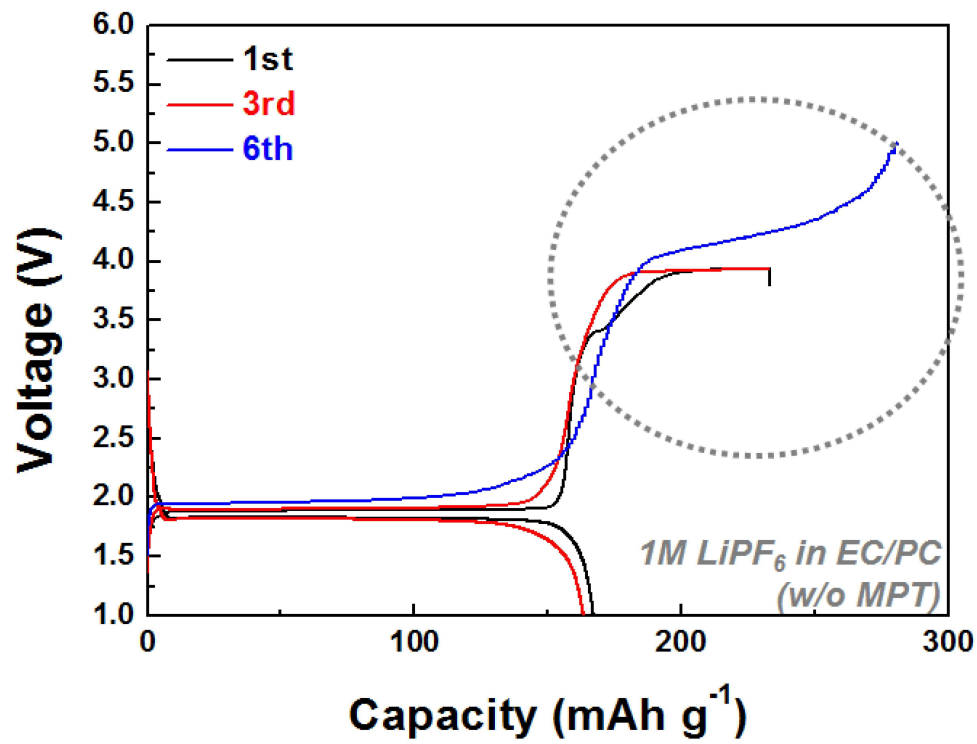
도면8



도면9



도면10



도면11

