



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0099822
(43) 공개일자 2020년08월25일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0565</i> (2010.01) <i>H01G 11/56</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/058</i> (2010.01) <i>H01M 4/02</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 6/18</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0565</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/56</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0017941
 (22) 출원일자 2019년02월15일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 주식회사 유벳
 서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층((삼성동, 위즈빌딩))
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 이창규
 서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층(삼성동)
 이상영
 서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층(삼성동)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학 소자 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 개시는 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 양극, 분리막 및 음극으로 이루어진 전극조립체에서 상기 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 둘 이상은 겔 고분자 전해질로 이루어지며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하고, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이한 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 전기화학 소자는 상기 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 하나 이상에 이온전도도가 상이한 전해질을 포함하므로 각각의 전극 및 분리막에 최적화된 이온 흐름을 제공할 수 있으며, 이에 따라 전기화학 소자의 수명특성 및 안전성 개선에 더욱 유리한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 6/181 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체,

음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및

분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함하고,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질이며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질이 모두 겔 고분자 전해질이고,

상기 겔 고분자 전해질 중 적어도 하나 이상은 상기 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것인 전기화학 소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것인 전기화학 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도 차이가 0.1 mS/cm 이상인 것인 전기화학 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 20 ~ 80 °C에서의 온도와 이온전도도의 아레니우스 플롯에서 구한 기울기가 상이한 것인 전기화학 소자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질의 이온전도도 IC_1 및 제 2 전해질의 이온전도도 IC_2 는 하기 식 1을 만족하는 전기화학 소자.

[식 1]

$$IC_1 - IC_2 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$$

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질의 이온전도도 IC_1 , 제 2 전해질의 이온전도도 IC_2 및 제 3 전해질의 이온전도도 IC_3 은 하기 식 2 및 식 3을 만족하는 전기화학 소자.

[식 2]

$$IC_1 - IC_3 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$$

[식 3]

$$IC_2 - IC_3 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$$

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 단량체의 종류는 아크릴레이트계 단량체, 아크릴산계 단량체, 술폰산계 단량체, 인산계 단량체, 과불소계 단량체, 아크릴로나이트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 단량체는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디아크릴레이트 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트, 베타카르복시에틸아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴산, 2-에틸아크릴산, 2-프로필아크릴산 및 2-트리플루오로메틸아크릴산에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 술폰산계 단량체는 술폰산, 소듐스티렌설포네이트, 2-아크릴아미드-2-메틸프로페인설포네이트, 2-설포에틸메타크릴레이트, 3-설포프로필아크릴레이트 및 3-설포프로필메타크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 인산계 단량체는 인산, 비스(2-메타크릴옥시에틸)포스페이트, 포스포릭에시드-2-하이드록시에틸아크릴레이트에스터 및 2-(메타크릴옥시)에틸포스페이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 과불소계 단량체는 헥사플루오로이소프로필메타크릴레이트, 1,1,3-헥사플루오르부틸메타크릴레이트, 1,1,7-도데카플루오르헵틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오르에틸메타크릴레이트, 1,1,5-옥타플루오르헵틸메타크릴레이트, 펜타플루오르페닐아크릴레이트 및 2,2,2-트리플루오르에틸아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 아크릴로나이트릴계 단량체는 아크릴로나이트릴, 1-시아노비닐아세테이트 및 2-시아노에틸아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것인 전기화학 소자.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 단량체의 함량은 0.5 중량% 이상 상이한 것인 전기화학 소자.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층 및 음극 활물질층은 기공을 포함하는 것인 전기화학 소자.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 35 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 15 내지 25 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 리튬금속 층이며, 상기 양극 활물질층은 기공을 포함하는 것인 전기화학 소자.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 전기화학 소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 전기화학 소자.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 전기화학 소자는 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 아연 전지, 아연-공기 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 연료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리전지로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 전기화학 소자.

청구항 19

a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;

b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며,

상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 20

a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;

b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며,

상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 21

a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;

b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며,

상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 22

제 19항 내지 제 21항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 b)단계는

b-1) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 커팅하여 전극조립체를 제조하는 단계; 또는

b-2) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;

에서 선택되는 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 23

ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및

ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;

를 포함하며,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 ㄴ)단계는

ㄴ-1) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 컷팅하는 단계; 또는

ㄴ-2) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하는 단계;

에서 선택되는 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 25

제 23항에 있어서,

상기 ㄴ)단계 후, ㄷ) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하는 단계;를 더 포함하는 것인 전기화학 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 개시는 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 양극, 분리막 및 음극으로 이루어진 전극조립체에서 상기 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 둘 이상은 겔 고분자 전해질로 이루어지며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하고, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이한 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 전기화학 소자는 상기 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 하나 이상에 이온전도도가 상이한 전해질을 포함하므로 각각의 전극 및 분리막에 최적화된 이온 흐름을 제공할 수 있으며, 이에 따라 전기화학 소자의 수명특성 및 안전성 개선에 더욱 유리한 효과가 있다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 음극, 양극 및 분리막으로 구성된 전극조립체를 원통형 또는 각형 등의 금속캔이나 알루미늄 라미네이트 시트의 파우치형 케이스 내부에 장착하고, 상기 전극 조립체에 내부에 전해질을 주입시켜 제조한다.

[0003] 상기 이차전지용 전해질로는 비수계 유기 용매에 염을 용해시킨 액체 상태의 전해질이 주로 사용되고 있다. 그러나 이러한 액체 상태의 전해질은 유기 용매가 휘발될 가능성이 클 뿐만 아니라, 전극 물질을 퇴화시키고, 누액이 발생하는 등 여러 가지 문제를 유발시켜, 안정성이 높은 다양한 형태의 전기화학소자 구현에 어려움이 있다.

[0004] 최근, 이러한 액체 전해질의 안정성 문제를 개선하기 위하여, 누액의 염려가 없는 겔 폴리머 전해질 또는 고체 폴리머 전해질 등이 개발되었다.

[0005] 통상적으로 겔 폴리머 전해질이 적용된 전지를 제조하는 방법은 전극조립체를 캔이나 파우치형 케이스 내부에 장착한 후, 전해질 염, 전해질 용매 및 가교 고분자 등을 포함하는 겔 고분자 매트릭스를 형성할 수 있는 전구 용액을 일괄적으로 주입한 후, 특정 온도와 시간 처리를 통해 겔화하여 제조한다.

[0006] 이러한 통상적인 방법으로 겔 폴리머 전해질을 도입하게 되면, 겔화에 필요한 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라, 각 전극 및 분리막에 일괄적인 하나의 전해질 매트릭스만을 형성할 수밖에 없다. 또한, 최근 적용되고 있는 고에너지밀도용 고밀도 전극으로 구성된 전극조립체 내부로 겔 고분자 매트릭스 전구 용액을 함침시키는데 어려움이 있다.

[0007] 또한, 겔 고분자 전해질 또는 액체전해질을 위와 같은 방법으로 한 번에 주입하는 경우 전해액이 내부까지 고르게 함침되지 못하는 문제가 발생하거나, 양극과 음극의 에너지 준위의 차이에 의해 전해질이 각각 산화 또는 환원 반응에 참여하여 부반응을 야기하며, 이에 따라 전지 성능이 저하되는 문제가 발생하기도 한다.

[0008] 이러한 전해질의 부반응을 억제하기 위해서는 양극과 음극에 각각 적합한 전해질을 사용하는 것이 필요하나 기존의 액상의 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입하는 방법으로는 불가능하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0525278호 (2005.10.25)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 일 양태는 액상의 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입함에 따라 양극, 음극 및 분리막에 모두 동일한 전해질이 형성됨에 따른 문제를 해결하고, 양극과 음극에서의 부반응이 발생하는 문제를 해결하고자 한다. 구체적으로 본 발명의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 둘 이상의 전해질은 도포에 의해 형성이 가능한 겔 고분자 전해질로 이루어지며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 이에 따라 가교밀도가 상이하므로 부반응에 따른 문제를 해결하고, 각각의 전극 및 분리막에 최적화된 이온흐름 및 물성을 제공하여 전지 성능을 더욱 향상시킬 수 있는 전기화학소자를 제공하고 자 한다.
- [0011] 또한 본 발명의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극에 각각 적합한 가교밀도를 갖는 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으므로, 전지의 충방전 효율, 수명 특성 및 전지 안전성이 더욱 우수한 전기화학 소자를 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 일 양태는 코팅 또는 프린팅 또는 도포 등의 방법으로 간단하게 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으며, 연속적으로 생산이 가능하고, 두께 조절이 용이한 전기화학소자를 제공하고자 한다.
- [0013] 또한 본 발명의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극에 모두 겔 고분자 전해질을 포함함으로써 유연성을 가지므로 플렉서블한 소자에 적용이 가능하고, 평면이 아닌 굴곡이 있는 면에도 적용이 가능하며, 커팅 등의 방법으로 전지의 모양을 형성할 수 있으므로 전지의 모양을 자유자재로 형성할 수 있는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체,
- [0015] 음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및
- [0016] 분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함하고,
- [0017] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질이며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며,
- [0018] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자를 제공한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0020] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0021] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0022] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0024] b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

- [0025] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0026] 를 포함하며,
- [0027] 상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0029] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0030] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0031] 를 포함하며,
- [0032] 상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 양태는 ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및
- [0034] ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0035] 를 포함하며,
- [0036] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자는 양극, 분리막 및 음극 각각에 최적화된 가교 밀도를 갖는 겔 고분자 전해질을 제공할 수 있으며, 이에 따라 각각의 전극 및 분리막에 최적화된 이온 흐름을 조절하여 전기화학 소자의 수명특성 및 안전성 개선에 더욱 유리한 효과가 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 겔 고분자 전해질은 전극에 직접 도포 할 수 있는 점도를 갖는 고유의 유연학적 특성으로 인해, 기공도 20% 이하의 고에너지밀도용 고밀도 전극으로의 함침이 용이한 특징이 있다.
- [0039] 또한, 양극, 분리막 및 음극에서 선택되는 적어도 하나 이상에 겔 고분자 전해질을 사용함으로써, 바 코팅, 스프인 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅 및 스프레이 코팅 등의 코팅 공정 뿐만 아니라, 롤투롤 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 공정으로 도포가 가능하며, 연속적으로 제조가 가능하여 생산성이 향상될 수 있는 효과가 있다. 또한, 상기 겔 고분자 전해질층이 양극, 분리막 또는 음극에 균일하고 밀접하게 접촉될 수 있으며, 중앙부분까지 균일하게 함침 될 수 있다.
- [0040] 또한, 전극에 직접 도포하여 겔 고분자 전해질층을 형성할 수 있으므로 전극과 겔 고분자 전해질 층 간의 계면을 안정화시켜 전기화학소자의 성능이 향상되며, 이를 플렉서블 전지에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변화에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고, 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 위험을 억제시킬 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하 첨부된 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본

발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

- [0042] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0043] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 ‘전극조립체’는 양극, 분리막 및 음극이 적층 또는 젤리롤 상태로 적층된 것을 의미하며, 포장재로 밀봉되기 전의 상태를 의미한다.
- [0045] 본 발명에서 ‘전기화학소자’는 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하여 전지로 사용 가능한 상태를 의미한다.
- [0046] 본 발명에서 편의를 위하여 양극 상에 형성되는 전해질은 제 1 전해질, 음극 상에 형성되는 전해질은 제 2 전해질, 분리막 상에 형성되는 전해질은 제 3 전해질이라 표현하였으나, 이들 중 적어도 하나를 제외하고는 동일한 전해질인 것일 수 있다.
- [0047] 즉, 구체적으로 예를 들면, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 둘은 겔 고분자 전해질이고, 나머지 하나는 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 이때 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 이온전도도가 서로 상이하고, 이중 어느 하나의 겔 고분자 전해질은 액체전해질과 이온전도도가 동일한 것일 수 있다. 구체적으로 겔 고분자 전해질의 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 서로 상이하어 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0048] 또한, 두개의 겔 고분자 전해질은 이온전도도가 서로 상이하고, 상기 액체전해질 역시 상기 두개의 겔 고분자 전해질과 이온전도도가 상이한 것일 수 있다. 구체적으로 겔 고분자 전해질의 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 서로 상이하어 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0049] 또한, 두개의 겔 고분자 전해질은 이온전도도가 서로 동일하고, 상기 겔 고분자 전해질과 상기 액체 전해질의 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 ‘전해질 결합체’는 양극, 분리막 또는 음극 상에 전해질이 도포 또는 함침되어 일체화된 것을 의미한다. 이때 상기 전해질은 겔고분자 전해질 또는 액체 전해질인 것일 수 있으며, 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 둘 이상은 겔 고분자 전해질인 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 ‘이온전도도가 상이’ 함은 이온전도도가 0.1 mS/cm 이상 차이가 나는 것을 의미한다. 이온전도도의 측정방법에 대해서는 아래 실시예에서 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0052] 본 발명에서 ‘단량체의 종류 또는 함량이 상이’ 함은 X선 광전자 분석을 통하여 확인할 수 있다. 구체적으로 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 전해질이 도포 또는 함침된 경우, 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각을 X선 광전자 분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, K-Alpha, Thermo Fisher)로 분석을 수행하여, 전해질에 조사된 X선에 의해 탈출된 광전자의 에너지로부터, 고분자 매트릭스가 포함하고 있는 원소의 유무와 화학결합 상태 분석에 따라 단량체의 종류 또는 단량체의 함량이 구별될 수 있다.
- [0053] 또한, 필요에 따라 적외선 분광 분석, 유도 결합 플라즈마 질량 분석 및 비행시간형 이차이온 질량 분석 등을 통하여 확인할 수 있다. 이의 측정방법에 대해서는 아래 실시예에서 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0054] 또한, 본 발명에서 ‘겔 고분자 전해질’은 가교 가능한 단량체, 개시제, 해리 가능한 염 및 용매를 포함하는 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 형성한 것일 수 있다. 단량체의 종류 또는 함량이 상이함은 상기 겔 고분자 전해질 조성물에 사용된 단량체의 종류 또는 함량이 상이함을 의미한다.
- [0056] 구체적으로 본 발명의 일 양태는 양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체,
- [0057] 음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및
- [0058] 분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함하고,

- [0059] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질이며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며,
- [0060] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것인 전기화학 소자이다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 둘은 겔 고분자 전해질이고, 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 둘은 겔 고분자 전해질이고, 나머지 하나는 액체 전해질인 것일 수 있다.
- [0062] 이때, 상기 두 개의 겔 고분자 전해질 간의 이온전도도가 상이하고, 상기 액체전해질은 이중 어느 하나의 겔 고분자 전해질과 이온전도도가 동일할 수 있다. 즉, 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것일 수 있다.
- [0063] 또는, 상기 두 개의 겔 고분자 전해질 간의 이온전도도가 상이하고, 상기 액체전해질 역시 상기 두 개의 겔 고분자 전해질과 이온전도도가 상이할 수 있다. 즉, 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하며, 상기 겔 고분자 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것일 수 있다.
- [0064] 또는 상기 두 개의 겔 고분자 전해질 간의 이온전도도는 동일하고 상기 겔 고분자 전해질과 액체 전해질의 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질이 모두 겔 고분자 전해질이고, 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하며, 상기 겔 고분자 전해질 중 적어도 하나 이상은 상기 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것일 수 있다.
- [0066] 구체적으로 예를 들면, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 어느 하나의 겔 고분자 전해질은 나머지 둘의 겔 고분자 전해질과 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것일 수 있다. 이에 따라 상기 가교 고분자 매트릭스의 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것일 수 있다. 이에 따라 상기 가교 고분자 매트릭스의 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에서, 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도 차이가 0.1 mS/cm 이상인 것일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 20 ~ 80 °C에서의 온도와 이온전도도의 아레니우스 플롯에서 구한 기울기가 상이한 것일 수 있다. 상기 아레니우스 플롯의 기울기는, 전해질 내 고분자 매트릭스의 이온 이동에 대한 활성화 에너지를 의미하므로, 기울기의 차이로부터 단량체의 종류 및 함량의 차이를 파악할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질의 이온전도도 IC_1 및 제 2 전해질의 이온전도도 IC_2 는 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0072] [식 1]
- [0073] $IC_1 - IC_2 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$
- [0074] 이때, 더욱 구체적으로 상기 제 3 전해질의 이온전도도 IC_3 는 $IC_2 \geq IC_3$ 인 것일 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질의 이온전도도 IC_1 , 제 2 전해질의 이온전도도 IC_2 및 제 3 전해질의 이온전도도 IC_3 은 하기 식 2 및 식 3을 만족하는 것일 수 있다.

- [0076] [식 2]
- [0077] $IC_1 - IC_3 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$
- [0078] [식 3]
- [0079] $IC_2 - IC_3 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$
- [0080] 이때, 상기 제 1 전해질과 제 2 전해질 간의 이온전도도는 하기 $IC_1 \geq IC_2$ 인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 $IC_1 - IC_2 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$ 인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단량체의 종류는 아크릴레이트계 단량체, 아크릴산계 단량체, 술폰산계 단량체, 인산계 단량체, 과불소계 단량체, 아크릴로나이트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 양태에서, 상기 아크릴레이트계 단량체는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디아크릴레이트 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트, 베타카르복시에틸아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,
- [0083] 상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴산, 2-에틸아크릴산, 2-프로필아크릴산 및 2-트리플루오로메틸아크릴산에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,
- [0084] 상기 술폰산계 단량체는 술폰산, 소듐스티렌설포네이트, 2-아크릴아미드-2-메틸프로페인설포네이트, 2-설포에틸메타크릴레이트, 3-설포프로필아크릴레이트 및 3-설포프로필메타크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,
- [0085] 상기 인산계 단량체는 인산, 비스(2-메타크릴옥시에틸)포스페이트, 포스포릭에시드-2-하이드록시에틸아크릴레이트에스터 및 2-(메타크릴옥시)에틸포스페이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,
- [0086] 상기 과불소계 단량체는 헥사플루오로이소프로필메타크릴레이트, 1,1,3-헥사플루오르부틸메타크릴레이트, 1,1,7-도데카플루오르헵틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오르에틸메타크릴레이트, 1,1,5-옥타플루오르헵틸메타크릴레이트, 펜타플루오르페닐아크릴레이트 및 2,2,2-트리플루오르에틸아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,
- [0087] 상기 아크릴로나이트릴계 단량체는 아크릴로나이트릴, 1-시아노비닐아세테이트 및 2-시아노에틸아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단량체의 함량은 0.5 중량% 이상 상이한 것일 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층 및 음극 활물질층은 기공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 35 부피%인 것일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 15 내지 25 부피%인 것일 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 리튬금속 층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 기공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%인 것일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%인 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학 소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 것일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학 소자는 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 아연 전지, 아연-공기 전지, 나트륨-공기 전지,

알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리전지로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.

- [0097] 본 발명의 다른 양태는 전기화학 소자의 제조방법으로 제 1 양태는
- [0098] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0099] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0100] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0101] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.
- [0102] 본 발명의 다른 양태는 전기화학 소자의 제조방법으로 제 2 양태는
- [0103] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0104] b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0105] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0106] 를 포함하며,
- [0107] 상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.
- [0108] 본 발명의 다른 양태는 전기화학 소자의 제조방법으로 제 3 양태는
- [0109] a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0110] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0111] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0112] 를 포함하며,
- [0113] 상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.
- [0114] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물 및 제 2 겔 고분자 전해질 조성물은 단량체의 종류 또는 함량이 상이한 것일 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계는
- [0116] b-1) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 컷팅하여 전극조립체를 제조하는 단계; 또는
- [0117] b-2) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 컷팅한 후 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0118] 에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0119] 본 발명의 다른 양태는 전기화학 소자의 제조방법으로 제 2 양태는
- [0120] ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는

분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및

- [0121] ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0122] 를 포함하며,
- [0123] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.
- [0124] 일 양태로, 상기 ㄴ)단계는
- [0125] ㄴ-1) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 컷팅하는 단계; 또는
- [0126] ㄴ-2) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하는 단계;
- [0127] 에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0128] 일 양태로, 상기 ㄴ)단계 후, ㄷ) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0130] 이하는 본 발명의 일 양태에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0131] 먼저, 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0132] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자는 양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체, 음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및 분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함한다.
- [0133] 이때, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이하다.
- [0134] 구체적으로 본 발명의 전기화학 소자의 제 1 양태는 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 두개는 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질이고, 나머지 하나는 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 액체 전해질인 것일 수 있다. 이때, 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 서로 이온전도도가 동일하고, 상기 겔 고분자 전해질과 상기 액체전해질은 이온전도도가 상이한 것일 수 있다. 또는 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 서로 이온전도도가 상이하고, 상기 두개의 겔 고분자 전해질 중 어느 하나는 상기 액체전해질과 이온전도도가 동일한 것일 수 있다. 또는 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 서로 이온전도도가 상이하고, 상기 액체전해질 역시 상기 두개의 겔 고분자 전해질과 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0135] 상기 제 1 양태에 대해 더욱 구체적으로 예를 들면, 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질이 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 이때, 상기 제 1 전해질의 겔 고분자 전해질과 상기 제 2 전해질의 겔 고분자 전해질은 이온전도도가 상이하고, 상기 제 3 전해질의 액체 전해질 역시 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질과 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0136] 또는 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질이 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 이때, 상기 제 1 전해질의 겔 고분자 전해질과 상기 제 2 전해질의 겔 고분자 전해질은 이온전도도가 상이하고, 상기 제 3 전해질의 액체 전해질은 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질 중 어느 하나와 이온전도도가 동일한 것일 수 있다.
- [0137] 또는 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질이 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 이때, 상기 제 1 전해질의 겔 고분자 전해질과 상기 제 2 전해질의 겔 고분자 전해질은 이온전도도가 동일하고, 상기 제 3 전해질의 액체 전해질은 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질과 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0138] 본 발명의 전기화학 소자의 제 2 양태는 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질이 모두 겔 고분자 전해질이고, 이중 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것일 수 있다.

- [0139] 상기 제 2양태에 대하여 보다 구체적으로 예를 들면, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 모두 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질의 이온전도도가 상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질의 이온전도도와 상이한 것일 수 있다.
- [0140] 또는 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 모두 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 2 전해질의 이온전도도가 상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질의 이온전도도와 상이한 것일 수 있다.
- [0141] 또는 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 모두 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 3 전해질의 이온전도도가 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질의 이온전도도와 상이한 것일 수 있다.
- [0142] 또는 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 모두 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질의 이온전도도가 모두 상이한 것일 수 있다.
- [0143] 이상의 제 1 양태 내지 제 2 양태는 본 발명의 일 양태를 구체적으로 예시하기 위하여 설명한 것일 뿐, 본 발명의 개시가 상기 제 1 양태 내지 제 2양태에 한정되는 것은 아니며, 상기 제 1 양태 내지 제 2양태를 참고하여 다양하게 변경 가능함은 자명하다.
- [0144] 상기 제 1 양태 내지 제 2 양태에서 상기 겔 고분자 전해질 간에 이온전도도가 상이함은 본 발명의 겔 고분자 전해질이 도포 방법으로 도포 및 경화하여 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있음에 따른 것이다. 또한, 상기 겔 고분자 전해질 간의 이온전도도가 상이함은 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량을 달리함으로써 달성될 수 있다.
- [0145] 상기 단량체의 함량은 0.5 중량% 이상 상이한 것일 수 있다.
- [0146] 본 발명의 일 양태에서 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 겔 고분자 전해질 또는 액체 전해질인 것일 수 있으며, 이중 둘 이상은 겔 고분자 전해질인 것일 수 있다.
- [0147] 또한, 적어도 어느 하나 이상은 이온전도도가 상이하며, 더욱 구체적으로 이온전도도 차이가 0.1 mS/cm 이상인 것일 수 있다. 상기 이온전도도의 차이가 0.1 mS/cm 이상일 경우, 충방전 효율 및 전지 수명이 증가하고 동시에 높은 전지 안전성을 확보 할 수 있다.
- [0148] 또한, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 20 ~ 80 ℃에서의 온도와 이온전도도의 아레니우스 플롯에서 구한 기울기가 상이한 특징이 있다. 상기 아레니우스 플롯의 기울기가 상이할 경우, 충방전 효율 및 전지 수명이 증가하고 동시에 높은 전지 안전성을 확보 할 수 있다.
- [0149] 상기 액체 전해질은 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 액체 전해질이라면 제한되지 않으며, 구체적으로 예를 들면, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 것일 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 겔 고분자 전해질은 구체적으로 예를 들면, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 것일 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질은 겔 고분자 전해질 조성물이 바 코팅, 스핀 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅 및 스프레이 코팅 등의 코팅 방법뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 도포되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0151] 상기 겔 고분자 전해질은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시제에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다. 구체적으로 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질 조성물을 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다.
- [0152] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 프린팅 공정에 적합한 점도를 갖는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 25 ℃에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정된 점도가 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 좋게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 cps인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 프린팅 공정에 적용하기에 적절한 점도이므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0153] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 전체 조성물 100 중량% 중, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체를 1 ~ 50 중량%, 구체적으로 2 ~ 40 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 개시제는 0.01 ~ 50 중량%, 구체적으로 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매, 해리 가능한 염이 혼합된 액체전해질은 1 ~ 95 중량%, 구체적으로 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체

적으로 2 ~ 80 중량%로 포함되는 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0154] 상기 가교 가능한 단량체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체 또는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체와 1개의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 사용하는 것일 수 있으며, 광가교 또는 열가교 가능한 단량체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로 아크릴레이트계 단량체, 아크릴산계 단량체, 술폰산계 단량체, 인산계 단량체, 과불소계 단량체, 아크릴로나이트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0155] 상기 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체로는 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트, 아크릴릭에시드, 베타카르복시에틸아크릴레이트, 소듐스티렌설포닉에시드, 2-아크릴아미드-2-메틸프로페인설포닉에시드, 2-설포에틸메타크릴레이트, 3-설포프로필아크릴레이트, 3-설포프로필메타크릴레이트, 비스(2-메타크릴옥시에틸)포스페이트, 포스포릭에시드 2-하이드록시에틸아크릴레이트에스터, 2-(메타크릴옥시)에틸포스페이트, 2-시아노에틸아크릴레이트, 2,4,6-트리브로모페닐아크릴레이트, 펜타플루오르페닐아크릴레이트 및 2,2,2-트리플루오르에틸아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0156] 또한, 상기 1개의 관능기를 갖는 단량체로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르메타크릴레이트, 아크릴로나이트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드, 비닐플로라이드, 메타아크릴릭에시드, 2-에틸아크릴릭에시드, 2-프로필아크릴릭에시드, 2-트리플루오로메틸아크릴릭에시드, 설포닉에시드, 포스포릭에시드, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 1,1,3-헥사플루오르부틸메타크릴레이트, 1,1,7-도데카플루오르헵틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오르에틸메타크릴레이트 및 1,1,5-옥타플루오르펜틸메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0157] 더욱 구체적으로 상기 단량체는 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 아크릴아미드-2-메틸프로페인설포닉에시드 및 포스포릭에시드 2-하이드록시에틸아크릴레이트에스터에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0158] 상기 개시제로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 광개시제 또는 열 개시제라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0159] 상기 액체전해질은 해리 가능한 염 및 용매를 포함하는 것을 의미한다.
- [0160] 상기 해리 가능한 염은 제한되는 것은 아니나 구체적으로 예를 들면, 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오르안티모네이트(LiSbF₆), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF₆), 리튬디플루오르메탄설포네이트(LiC₄F₉SO₃), 과염소산리튬(LiClO₄), 리튬알루미늄에이트(LiAlO₂), 리튬테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl₄), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트(LiB(C₂O₄)₂), 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드(LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂))(여기서, x 및 y는 자연수임) 및 이들의 유도체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 해리 가능한 염의 농도는 0.1 ~ 10.0 M, 더욱 구체적으로 1 ~ 5 M인 것일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0161] 더욱 구체적으로 상기 해리 가능한 염은 리튬헥사플루오르포스페이트, 리튬 비스옥살레이토 보레이트, 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드 및 이들의 유도체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0162] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 글림계 용매, 알코올계 용매 및 비양자성 용매 등과 같은 유기용매 및 물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있다.
- [0163] 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) 및 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0164] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(acetonitrile), 석시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 세바코니크릴(sebaconitrile) 등이 사용될 수 있다.

- [0165] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(1,1-dimethyl acetate), 메틸프로피오네이트(methylpropionate), 에틸프로피오네이트(ethylpropionate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.
- [0166] 상기 에테르계 용매로는 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.
- [0167] 상기 글림계 용매로는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등이 사용될 수 있다.
- [0168] 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, 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0169] 상기 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.
- [0170] 더욱 구체적으로 상기 용매는 디메틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 석시노니트릴, 1,3-디옥솔란, 디메틸아세트아미드, 설펜 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메톡시에탄에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0171] 또한, 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다. 이 경우, 우수한 유연성을 가지며, 전지로 사용 시 굽힘 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동할 수 있다. 따라서 플렉서블 전지 등에 적용이 가능해진다.
- [0172] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 단량체와 혼합이 용이하고, 액체 전해질을 함침시킬 수 있는 고분자라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 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) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 반드시 이에 한정된 것은 아니다.
- [0173] 상기 선형 고분자는 상기 가교 고분자 매트릭스 중량에 대하여 1 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로 1 내지 80 중량%, 1 내지 70 중량%, 1 내지 60 중량%, 1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 즉, 상기 고분자 매트릭스가 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 경우, 상기 가교 가능한 고분자와 상기 선형 고분자는 99 : 1 내지 10 : 90 중량비의 범위로 포함될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다. 이에 따라, 플렉서블 전지에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.
- [0174] 또한, 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 필요에 따라 무기입자를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 무기 입자는 상기 겔 고분자 전해질 조성물의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 프린팅이 가능하도록 할 수 있다.
- [0175] 상기 무기 입자는 전해질의 이온전도도를 향상시키고 기계적인 강도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있으며, 다공성 입자인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 금속산화물, 탄소산화물, 탄소계 재료 및 유무기복합체 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, 및 SiC 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 제한되는 것은 아니나 상기 무기입자를 사용함으로써, 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 전기화학 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0176] 상기 무기 입자의 평균 직경은 제한되는 것은 아니나 $0.001\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 구체적으로 0.1 내지 $10\mu\text{m}$, 더욱 구체적으로 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 상기 무기입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 경우 전기화 학소자의 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.
- [0177] 상기 겔 고분자 전해질 조성물 중 상기 무기 입자의 함량이 $1 \sim 50$ 중량%, 더욱 구체적으로 $5 \sim 40$ 중량%, 더욱 구체적으로 $10 \sim 30$ 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 앞서 설명된 점도 범위인 $0.1 \sim 10,000,000$ cps, 더욱 종게는 $1.0 \sim 1,000,000$ cps, 더욱 바람직하게는 $1.0 \sim 100,000$ cps를 만족하는 함량으로 사용되는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0179] (1) 양극-전해질 결합체
- [0180] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질층이 형성된 것을 의미한다.
- [0181] 상기 양극 집전체는 당해 분야에서 사용되는 전도성이 우수한 기관이라면 제한되지 않으며, 전도성 금속, 전도 성 금속산화물 등에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로 이루어진 것일 수 있다. 또한, 집전체는 기관 전 체가 전도성 재료로 이루어지거나, 절연성 기관의 일면 또는 양면에 전도성 금속, 전도성 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 코팅된 형태인 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 유연성 기관으로 이루어진 것일 수 있으며, 쉽 게 굽혀질 수 있어 플렉서블한 전자소자를 제공할 수 있다. 또한, 굽혔다가 다시 원래 형태로 되돌아가는 복원 력을 갖는 소재로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체는 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철, 리튬, 코발트, 티타늄, 니켈 발포체, 구리 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등으 로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0182] 상기 양극활물질층은 양극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층으로 형성된 것일 수 있다.
- [0183] 상기 양극활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$, 더욱 구체적으로 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있으 며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0184] 상기 양극활물질층 중 상기 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 양극활물질 조성물을 도포하여 형성한 것일 수 있다. 또는 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리 하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 양극활물질층이 형성된 양극을 제조하는 것일 수 있다.
- [0185] 상기 양극 활물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 리튬 일차전지 또는 이차전지를 예로 들면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티 에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 분말 형태인 것일 수 있다.
- [0186] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어진 금속과 리튬과 의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 제한되는 것은 아니나 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어 느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}a\text{Al}1-\text{bRbD}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}a\text{E}1-\text{bRbO}2-\text{cDc}$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}a\text{E}2-\text{bRbO}4-\text{cDc}$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}1-\text{b-cCobRcD}\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}1-\text{b-cCobRcO}2-\alpha\text{Z}\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}1-\text{b-cCobRcO}2-\alpha\text{Z}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}1-\text{b-cMnbRcD}\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}1-\text{b-cMnbRcO}2-\alpha\text{Z}\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}1-\text{b-cMnbRcO}2-\alpha\text{Z}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}a\text{Ni}b\text{EcGdO}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}a\text{Ni}b\text{CocMndGeO}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}a\text{Ni}b\text{O}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}a\text{CoGbO}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}a\text{MnGbO}2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}a\text{Mn}2\text{GbO}4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{QO}2;\text{QS}2;\text{LiQS}2;\text{V}2\text{O}5;\text{LiV}2\text{O}5;\text{LiT}2\text{O}2;\text{LiNiV}4;\text{Li}(3-\text{f})\text{J}2(\text{P}4)\text{O}3(0 \leq \text{f} \leq 2); \text{Li}(3-\text{f})\text{Fe}2(\text{P}4)\text{O}3(0 \leq \text{f} \leq 2);$ 및 $\text{LiFeP}4$.
- [0187] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토 류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는

F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

- [0188] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0189] 제한되는 것은 아니나 양극활물질은 조성물 총 중량 중 20 ~ 99 중량%, 더욱 좋게는 30 ~ 95 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 또한 평균입경이 0.001 ~ 50 μm , 더욱 좋게는 0.01 ~ 20 μm 인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0190] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 고정시키는 역할을 하는 것이다. 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트이드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제한되는 것은 아니나 바인더의 함량은 총 중량 중 0.1 ~ 20 중량%, 더욱 좋게는 1 ~ 10 중량%를 사용하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 바인더 역할을 하기에 충분한 함량이나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0191] 상기 용매는 N-메틸 피롤리돈, 아세톤 및 물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당해분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 사용 가능하다. 상기 용매의 함량은 제한되지 않으며, 슬러리 상태로 양극 집전체 상에 도포가 가능할 정도의 함량이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0192] 또한, 상기 양극활물질 조성물은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0193] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0194] 상기 도전재의 함량은 양극활물질 조성물 중 0.1 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 ~ 10 중량%, 더욱 구체적으로 1 ~ 5 중량%를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 도전재의 평균입경은 0.001 ~ 1000 μm , 더욱 구체적으로 0.01 ~ 100 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0195] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 활물질층은 기공을 포함할 수 있으며, 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 10 내지 20 부피%인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 기공도가 상기 범위에서는 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입하는 경우 기공도가 낮아 전지의 중앙 부분까지 함침되기 어려운 문제가 있으나 본 발명의 일 양태는 겔 고분자 전해질을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 따라 기공도가 낮음에도 불구하고 고르고 균일하게 함침된 전해질층을 형성할 수 있다.
- [0196] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극-전해질 결합체는 양극 상에 상기 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이 적층 또는 함침되어 일체화 된 것을 의미한다. 상기 함침은 일부 또는 전부가 침투되어 일체화 된 것을 의미한다.
- [0197] 상기 양극-전해질 결합체에서 제 1 전해질이 겔 고분자 전해질인 경우, 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께는 0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.01 내지 100 μm 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성

을 도모할 수 있다.

- [0199] (2) 음극-전해질 결합체
- [0200] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극은 다양한 양태로 이루어진 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 i) 집전체만으로 이루어진 전극, ii) 집전체 상에 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층이 코팅된 전극에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0201] 상기 음극 집전체는 박막 또는 메쉬(Mesh) 형태인 것일 수 있으며, 그 재질은 리튬 금속, 리튬알루미늄 합금, 기타 리튬금속 합금 등의 금속 또는 고분자 등으로 이루어진 것일 수 있다. 본 발명의 음극은 상기 박막 또는 메쉬형태의 집전체를 그대로 사용하거나 박막 또는 메쉬 형태의 집전체가 전도성 기판 상에 적층되어 일체화 된 것일 수 있다.
- [0202] 또한, 상기 집전체는 당해 분야에서 사용되는 전도성이 우수한 기판이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 전도성 금속, 전도성 금속산화물 등에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로 이루어진 것일 수 있다. 또한, 집전체는 기판 전체가 전도성 재료로 이루어지거나, 절연성 기판의 일면 또는 양면에 전도성 금속, 전도성 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 코팅된 형태인 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 유연성 기판으로 이루어진 것일 수 있으며, 쉽게 굽혀질 수 있어 플렉서블한 전자소자를 제공할 수 있다. 또한, 굽혔다가 다시 원래 형태로 되돌아가는 복원력을 갖는 소재로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체는 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철, 리튬, 코발트, 티타늄, 니켈 발포체, 구리 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등으로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0203] 본 발명의 음극의 ii) 양태는 집전체 상에 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극활물질 조성물을 도포하여 활물질층이 코팅된 것일 수 있다. 집전체는 앞서 설명한 바와 같으며, 음극활물질 조성물은 금속 박막 등의 집전체 상에 직접 도포 및 건조하여 음극활물질층이 형성된 음극 극판을 형성하는 것일 수 있다.
- [0204] 또는 상기 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 음극활물질층이 형성된 음극을 제조하는 것일 수 있다. 음극활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500 μm , 더욱 구체적으로 0.1 ~ 200 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0205] 상기 음극활물질 조성물은 제한되는 것은 아니나 음극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0206] 상기 음극 활물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 리튬 일차전지 또는 이차전지를 예로 들면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 본 발명의 음극 활물질은 분말 형태인 것일 수 있다.
- [0207] 더욱 구체적으로 예를 들면, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0208] 상기 리튬과 합금 가능한 금속은 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0209] 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물 및 리튬 바나듐 산화물 등인 것일 수 있으며, 단독 또는 2 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0210] 상기 비전이 금속 산화물은 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, 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 및 Po 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0211] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연, 인

조 흑연 등의 흑연이 사용될 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄 화물, 소성된 코크스 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0212] 제한되는 것은 아니나 음극활물질은 조성물 총 중량 중 1 ~ 90 중량%, 더욱 좋게는 5 ~ 80 중량%를 포함하는 것 일 수 있다. 또한 평균입경이 0.001 ~ 20 μm , 더욱 좋게는 0.01 ~ 15 μm 인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0213] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 집전체에 고정시키는 역할을 하는 것이다. 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 대표적인 예로 폴리 비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티 드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0214] 상기 용매는 N-메틸 피롤리돈, 아세톤 및 물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당해분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 사용 가능하다.

[0215] 또한, 상기 음극활물질 조성물은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0216] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하 지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0217] 상기 도전재의 함량은 음극활물질 조성물 중 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 80 중량%를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0218] 또한, 도전재의 평균입경은 0.001 ~ 100 μm , 더욱 구체적으로 0.01 ~ 80 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0219] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극 활물질층은 기공을 포함할 수 있으며, 기공도(porosity)가 10 내지 35 부피% 인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 15 내지 25 부피%인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 기공도 가 상기 범위에서는 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입하는 경우 기공도가 낮아 전지의 중앙 부분까지 함침되기 어려운 문제가 있으나 본 발명의 일 양태는 겔 고분자 전해질을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 따 라 기공도가 낮음에도 불구하고 고르고 균일하게 함침된 전해질층을 형성할 수 있다.

[0220] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극-전해질 결합체는 음극 상에 상기 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이 적층 또는 함침되어 일체화 된 것을 의미한다. 상기 함침은 일부 또는 전부가 침투되어 일체화 된 것을 의미한다.

[0221] 상기 음극-전해질 결합체에서 제 2 전해질이 겔 고분자 전해질인 경우, 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께는 0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.01 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 0.01 내지 50 μm 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성 능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있다.

[0223] (3) 분리막-전해질 결합체

[0224] 본 발명의 일 양태에서, 상기 분리막은 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 직포, 부직포 및 다공성막 등인 것일 수 있다. 또한 이들이 한층 또는 둘 이상이 적층된 다층 막인 것일 수 있다. 분리막의 소재는 제한되지 않으나 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 부틸렌, 폴리펜텐, 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미 드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈 렌 및 이들의 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물로 형성된 것일 수 있다. 또한 그 두께는 제한되지 않으며, 통상적으로 당업계에서 사용되는 범위인 1 ~ 1000 μm , 더욱 구체적 으로 10 ~ 800 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0225] 본 발명의 일 양태에서, 상기 분리막-전해질 결합체는 분리막 상에 상기 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이

적층 또는 함침되어 일체화 된 것을 의미한다. 상기 함침은 일부 또는 전부가 침투되어 일체화 된 것을 의미한다.

[0226] 상기 분리막-전해질 결합체에서 제 3 전해질이 겔 고분자 전해질인 경우, 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다. 구체적으로 0.01 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있다.

[0228] (4) 전기화학소자

[0229] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 것일 수 있다.

[0230] 더욱 구체적으로, 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리 전지 등인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0232] (5) 전기화학소자의 제조방법

[0233] 이하는 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자의 제조방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0234] 본 발명의 전기화학소자는 앞서 설명한 바와 같이 다양한 양태로 제조될 수 있으며, 이중 구체적으로 몇 가지 양태의 제조방법에 대하여 설명하지만 이는 구체적으로 설명하기 위하여 예시되는 것일 뿐, 이에 제한되는 것은 아님은 자명하다.

[0235] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 1 양태는

[0236] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;

[0237] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

[0238] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

[0239] 를 포함하며,

[0240] 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.

[0241] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 2 양태는

[0242] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;

[0243] b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

[0244] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

[0245] 를 포함하며,

[0246] 상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.

[0247] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 3 양태는

[0248] a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;

- [0249] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0250] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0251] 를 포함하며,
- [0252] 상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 각각 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.
- [0253] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계는
- [0254] b-1) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 커팅하여 전극조립체를 제조하는 단계; 또는
- [0255] b-2) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0256] 에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0257] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 4 양태는
- [0258] ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및
- [0259] ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0260] 를 포함하며,
- [0261] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류 또는 함량이 상이하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 하나 이상은 이온전도도가 상이한 것이다.
- [0262] 일 양태로, 상기 ㄴ)단계는
- [0263] ㄴ-1) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 커팅하는 단계; 또는
- [0264] ㄴ-2) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하는 단계;
- [0265] 에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0266] 일 양태로, 상기 ㄴ)단계 후, ㄷ) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0267] 본 발명의 제조방법의 일 양태에서, 상기 겔 고분자 전해질은 바 코팅, 스핀 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅 등의 코팅 방법뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 도포되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0268] 더욱 구체적으로, 겔 고분자 전해질 중합용 조성물을 도포하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다.
- [0269] 또한 도포방법으로 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으므로, 각 전극의 특성에 맞는 별도의 전해질을 도포하여 형성할 수 있다. 또한, 도포방법으로 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으므로 주입 방법에 비하여 전극 및 분리막에 고르고 균일하게 전해질을 형성할 수 있다. 또한, 겔 고분자 전해질은 가교된 구조이므로 장기간 사용하더라도 겔 고분자 전해질 내 성분이 액체전해질과 혼화되는 정도가 낮다.
- [0270] 본 발명의 일 양태에서, 상기 액체 전해질은 포장재로 밀봉 후 주입되는 것일 수 있다.

- [0271] 상기 액체 전해질 및 겔 고분자 전해질 중합용 조성물은 앞서 언급한 바와 동일하므로 중복 설명을 생략한다.
- [0273] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0275] 1) 이온전도도
- [0276] 상기 이온전도도는 하기의 계산식을 통해 확인할 수 있다.
- [0277] [계산식 1]
- [0278]
$$IC_1 = (\tau_{cathode}^2 \times IC_{cathode})/P_{cathode}$$
- [0279] [계산식 2]
- [0280]
$$IC_2 = (\tau_{anode}^2 \times IC_{anode})/P_{anode}$$
- [0281] [계산식 3]
- [0282]
$$IC_3 = (\tau_{separator}^2 \times IC_{separator})/P_{separator}$$
- [0283] 이 때, IC_1 , IC_2 , IC_3 은 각각 상기 제 1전해질, 제 2전해질, 제 3전해질의 이온전도도이고, $IC_{cathode}$, IC_{anode} , $IC_{separator}$ 는 각각 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체의 이온전도도이고, $\tau_{cathode}$, τ_{anode} , $\tau_{separator}$ 는 각각 양극, 음극, 분리막의 굴곡도이고, $P_{cathode}$, P_{anode} , $P_{separator}$ 은 양극, 음극, 분리막의 기공도를 의미한다.
- [0284] 상기 전해질의 이온전도도를 계산하기 위해, 양극, 음극 및 분리막 각각에 대하여 수은압기공률측정기를 이용하여 상기 시편의 기공도(부피%)를 측정할 수 있다. 이온전도도를 알고 있는 표준전해질 (본 특허에서는, 표준전해질로 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 에틸 메틸 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의 $LiPF_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.)을 이용하여 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체 및 분리막-전해질 결합체의 이온전도도를 측정하고, 상기 계산식을 통해 양극, 음극 및 분리막의 굴곡도를 계산할 수 있다.
- [0285] 상기 이온전도도는, 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체 및 분리막-전해질 결합체를 18 mm 지름의 원형으로 커팅하고 각각 코인셀 (2032)을 제조한 후, 온도에 따라 교류 임피던스 측정법을 사용하여 측정할 수 있다. 상기 이온전도도 측정은, VMP3 측정 장비를 사용하여 주파수 대역 1MHz 내지 0.01 Hz에서 측정하였다.
- [0286] 임의의 전해질을 포함하는 전기화학소자의 경우, 밀봉을 제거하고 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체 및 분리막-전해질 결합체를 분리하고, 각 결합체를 디메틸 카보네이트 용매에 넣고 24시간 보관한 후, 아세톤 용매에 넣고 24시간 보관한 후, 다시 디메틸 카보네이트 용매에 넣고 24시간 보관하여 상기 각 결합체 내의 전해질을 제거한 후, 진공 분위기에서 24시간 건조 (이 때, 전해질을 제거한 양극 및 음극은 130도, 분리막은 60도 온도에서 건조하였다.) 하였다. 상기 전해질이 제거된 양극, 음극 및 분리막을 상기 언급한 방법으로, 기공도와 표준전해질을 이용하여 굴곡도를 계산하고, 상기 전해질을 제거하기 전 상태의 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체 및 분리막-전해질 결합체의 이온전도도를 측정하여, 상기 계산식을 통해 제 1전해질, 제 2전해질 및 제 3전해질의 이온전도도를 측정할 수 있다.
- [0287] 이하에서 상기 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체 및 분리막-전해질 결합체의 이온전도도를 측정한 나이키스트 플롯에 대해서 상세히 설명하고자 한다. 상기 양극-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체는 복합전도체로서 전자전도체이자 이온전도체이며, 이에 대한 나이키스트 플롯은 세미서클의 개형을 나타낸다. 이 때, 상기 세미서클은 높은 주파수 영역의 저항 (R_1) 및 낮은 주파수 영역의 저항 (R_2)로 구분되며, 이온전도에 대한 저항은 하기의 계산식을 통해 계산할 수 있다.
- [0288] [계산식 4]

- [0289] $R_{ion} = R_2 - R_1$
- [0290] 상기 분리막-전해질 결합체는 이온전도체로서 나이키스트 플롯에서 수직 상승하는 개형을 나타내며, 횡축의 임피던스 저항값은 이온전도에 대한 저항을 의미한다. 양극-전해질 결합체, 음극-전해질 결합체 및 분리막-전해질 결합체의 이온전도도는, 상기에서 얻어진 이온전도에 대한 저항값으로, 하기의 계산식을 통해 계산할 수 있다.
- [0291] [계산식 5]
- [0292] $IC = L/(R_{ion} \times A)$
- [0293] 이 때, L은 시편의 두께 (양극 및 음극의 집전체를 제외한 두께 및 분리막의 두께), A는 시편의 면적을 의미한다.
- [0295] 2) 아레니우스 플롯의 기울기
- [0296] 아레니우스 플롯의 기울기는, 상기에서 얻어진 온도별 이온전도도 데이터를 횡축에 온도 T(K)의 역수 1/T와 세로축에 이온전도도의 대수 ln(IC)를 각각 그래프에 도시하여, 20 ~ 80 °C에서의 직선의 기울기를 구했다.
- [0298] 3) 점도
- [0299] 25 °C에서 브룩필드(Brookfield) 점도계(Dv2TRV-cone&plate, CPA-52Z)를 이용하여 측정하였다.
- [0301] 4) 전지 성능 평가
- [0302] 리튬전지를 상온(25°C)에서 3.0 ~ 4.2 V의 전압 범위에서 0.1 C (= 0.3 mA/cm²)의 전류로 초기 충전/방전 용량을 관찰하고, 0.2 C (= 0.6 mA/cm²)의 전류 하에서 충전/방전 횟수에 따른 리튬전지의 수명 특성을 관찰하였다.
- [0303] 초기 방전용량은 첫 번째 사이클에서의 방전용량(mAh/cm²)이다. 초기충방전효율은 첫 번째 사이클에서 충전용량과 방전용량의 비율이다. 수명특성에 대한 용량유지율은 하기 수학식으로 계산하였다.
- [0304] 용량유지율(%) = [200번째 사이클 방전용량/첫번째 사이클 방전용량] × 100
- [0306] 5) 기공도
- [0307] 양극 및 음극에 대하여 수은압기공률측정기 (Mercury intrusion porosimetry, 장비명: AutoPore IV 9500, 장비제조사: Micromeritics Instrument Corp.) 를 이용하여 상기 시편의 기공도(부피%)를 측정하였다. 시료 적층에 따라 형성된 기공의 영향을 배제하기 위해, 30 psia 내지 60000 psia 압력범위의 조건으로 전극의 기공도를 계산하였다.
- [0309] 6) 적외선 분광 분석
- [0310] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 퓨리에 변환 적외선 분광 분석 (Fourier transform infrared spectroscopy, 장비명: 670-IR, 장비제조사: Varian)을 수행하였다. 적외선을 조사했을 때의 반사광을 분광함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼으로부터, 상이한 단량체의 물질 특성에서 유래되는 피크 강도가 구별되어 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0312] 7) X선 광전자 분석
- [0313] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 X선 광전자 분석 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 장비명: K-Alpha, 장비제조사: Thermo Fisher)을 수행하였다. 시료에 조사된 X선에 의해 탈출된 광전자의 에너지로부터, 상이한 단량체가 포함하고 있는 원소의 유무와 화학결합 상태분석에 따라 단량체의 종류 또는 단량체의 함량이 구별될 수 있다.

- [0315] 8) 유도 결합 플라즈마 질량 분석
- [0316] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 유도결합 플라즈마 질량분석 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 장비명: ELAN DRC-II, 장비 제조사: Perkin Elmer) 을 수행하였다. 시료에 포함된 단량체를 이온화 시키고, 해당 이온들을 질량 분석기를 이용해 분리함으로써, 상이한 단량체의 종류 및 함량을 구별하여 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0318] 9) 비행시간형 이차이온 질량 분석
- [0319] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 비행시간형 이차이온 질량 분석 (Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry, 장비명: TOF-SIMS 5, 장비 제조사: ION TOF)을 수행 하였다. 시료에서 발생된 이차이온의 질량 분석을 통해, 상이한 단량체의 종류를 구별하여 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0321] 10) 못 관통 실험 (Nail penetration test)
- [0322] 실시예 및 비교예에 의해 각각 제조된 이차전지를 4.2V 전압하에 완전 충전된 상태로 준비하였다. 직경 2.5 mm 못 (nail)을 사용하여 전지의 중앙을 관통시킨 후 발화, 폭발 등의 변화 여부를 관찰하였다. 못 관통 후 발화나 폭발이 없는 경우를 “통과”, 관통 중 발화, 폭발이 있는 경우는 “미통과” 로 평가하였다. 이때 못 관통속도는 12 mm/min 으로 일정하게 하였고, 그 결과를 하기 표 2에 정리하였다.
- [0324] 11) 열 노출 실험 (Hot box test)
- [0325] 실시예 및 비교예에 의해 각각 제조된 이차전지를 4.2V 전압하에 완전 충전된 상태로 준비하였다. 150 °C Hot Box에서 3시간 저장 경과에 따른 부품, 발화, 폭발 등을 조사하여 표2에 정리하였다. 3시간 경과 후 부품 형태로 유지되어, 발화나 폭발이 없는 경우를 “통과”, 3시간 경과 중 발화, 폭발이 있는 경우는 “미통과” 로 평가하였다.
- [0327] [실시예 1]
- [0328] 1) 양극-전해질 결합체의 제조
- [0329] 양극활물질로 평균입경이 5 μ m인 리튬코발트 복합산화물(LiCoO₂) 95중량%, 도전제로 평균입경이 40nm인 Super-P 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3중량%를 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 고형분 함량 50 중량%가 되도록 첨가하여 양극활물질 조성물(양극 혼합물 슬러리)을 제조하였다.
- [0330] 상기 양극활물질 조성물을 두께가 20 μ m인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120 °C에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 40 μ m 두께의 활물질층이 코팅된 양극(기공도 15 부피%)을 준비하였다.
- [0331] 제조된 양극의 활물질층 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000 mW/cm⁻²로 20초간 조사하여 가교하였으며 제 1 겔 고분자 전해질 층이 형성된 41 μ m 두께의 양극-전해질 결합체를 제조하였다.
- [0332] 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 92.4 중량%를 혼합 함하였다. 액체 전해질로는, 전기화학적 산화 안정성이 우수한 환형 카보네이트계 유기용매인 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)에 1 몰의 LiPF₆가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25°C에서 12 cps 이었다.

- [0334] 2) 음극-전해질 결합체의 제조
- [0335] 음극활물질로 천연흑연분말 96 중량%, 도전재로 평균입경이 40nm인 카본블랙 2 중량%, 바인더로 스티렌-부타디엔 러버 1 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 1 중량%를 물에 첨가하여 음극활물질 조성물(음극 혼합물 슬러리)을 제조하였다. 상기 음극활물질 조성물을 두께가 20 μm 인 구리 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 40 μm 두께의 활물질층이 코팅된 음극(기공도 20 부피%)을 준비하였다.
- [0336] 제조된 음극의 활물질층 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000 mW/cm^{-2} 로 20초간 조사하여 가교하였으며 41 μm 두께의 제 2 겔 고분자 전해질 층이 형성된 음극-전해질 결합체를 제조하였다.
- [0337] 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 92.4 중량%를 혼합 합하였다. 액체 전해질로는, 디메톡시에탄 용매에 4몰의 LiFSI 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 65 cps 이었다.
- [0339] 3) 분리막-전해질 결합체의 제조
- [0340] 분리막으로 두께 25 μm 의 폴리에틸렌계 미다공막(셀가드사, celgard3501)을 사용하였다.
- [0341] 준비된 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000 mW/cm^{-2} 로 20초간 조사하여 가교하였으며 제 3 겔 고분자 전해질 층이 형성된 30 μm 두께의 분리막-전해질 결합체를 제조하였다.
- [0342] 상기 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 17.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 82.4 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 분리막에 젖음성이 우수한 선형 카보네이트계 혼합유기용매인 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 3 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 cps 이었다.
- [0344] 4) 리튬이온 이차전지의 제조
- [0345] 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층한 후, 타발하여 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.
- [0346] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0347] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0349] [실시에 2]
- [0350] 상기 실시예 1에서 제 1 겔 고분자 전해질 조성물 및 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 동일하게 하였으며, 제 2 겔 고분자 전해질 조성물로 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 12.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 87.4 중량%를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.
- [0351] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0352] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

- [0354] [실시예 3]
- [0355] 상기 실시예 1에서 제 1 겔 고분자 전해질 조성물, 제 2 겔 고분자 전해질 조성물 및 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 동일하게 하였으며, 단량체로 아크릴아미드-2-메틸프로페인설포닉에시드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.
- [0356] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0357] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0359] [실시예 4]
- [0360] 상기 실시예 2에서 제 1 겔 고분자 전해질 조성물, 제 2 겔 고분자 전해질 조성물 및 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 동일하게 하였으며, 단량체로 아크릴아미드-2-메틸프로페인설포닉에시드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.
- [0361] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0362] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0364] [실시예 5]
- [0365] 상기 실시예 1에서 제 1 겔 고분자 전해질 조성물, 제 2 겔 고분자 전해질 조성물 및 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 동일하게 하였으며, 단량체로 포스포릭에시드2-하이드록시에틸아크릴레이트에스터를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.
- [0366] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0367] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0369] [실시예 6]
- [0370] 상기 실시예 2에서 제 1 겔 고분자 전해질 조성물, 제 2 겔 고분자 전해질 조성물 및 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 동일하게 하였으며, 단량체로 포스포릭에시드2-하이드록시에틸아크릴레이트에스터를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.
- [0371] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0372] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0374] [비교예 1]
- [0375] 양극, 음극 및 분리막은 실시예 1과 동일한 것을 사용하였으며, 양극, 음극 및 분리막에 모두 동일한 겔 고분자 전해질을 형성하였으며, 두께는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0376] 상기 겔 고분자 전해질은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 3 중량%, 광 개시제로 하이드록시

메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 96.9 중량%를 혼합한 겔 고분자 전해질 조성물을 사용하여 도포후 가교한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.

[0377] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0378] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0380] [비교예 2]

[0381] 양극, 음극 및 분리막은 실시예 1과 동일한 것을 사용하였으며, 양극, 음극 및 분리막에 모두 동일한 겔 고분자 전해질을 형성하였으며, 두께는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0382] 상기 겔 고분자 전해질은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 92.4 중량%를 혼합한 겔 고분자 전해질 조성물을 사용하여 도포후 가교한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.

[0383] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0384] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0386] [비교예 3]

[0387] 양극, 음극 및 분리막은 실시예 1과 동일한 것을 사용하였으며, 양극, 음극 및 분리막에 모두 동일한 겔 고분자 전해질을 형성하였으며, 두께는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0388] 상기 겔 고분자 전해질은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 17.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 82.4 중량%를 혼합한 겔 고분자 전해질 조성물을 사용하여 도포 후 가교한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.

[0389] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0390] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0392] [비교예 4]

[0393] 양극, 음극 및 분리막은 실시예 1과 동일한 것을 사용하였으며, 단량체를 포함하지 않은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질을 주입하여 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.

[0394] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0395] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0397] [비교예 5]

[0398] 양극, 음극 및 분리막은 실시예 1과 동일한 것을 사용하였으며, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.5 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판은 0.1 중량%, 액체 전해질 92.4 중량%를 혼합한 겔 고

분자 전해질을 주입후 가교하여 전지(코인셀 및 파우치셀)를 제조하였다.

[0399] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0400] 파우치셀로 0.1C의 충전 전류 속도하에서 4.2V로 완전 충전한 후, 못 관통 실험 및 열 노출 실험을 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

[0402]

	충방전 효율(%)	용량 유지율(%)	IC ₁ (mS/cm)	IC ₂ (mS/cm)	IC ₃ (mS/cm)
실시예 1	99.7	97.2	4.51	4.2	2.5
실시예 2	99.8	97.4	4.51	3.07	2.5
실시예 3	98.8	97.7	4.65	4.45	2.6
실시예 4	99.1	97.9	4.65	3.32	2.6
실시예 5	99.2	98.1	4.61	4.41	2.58
실시예 6	99.5	98.3	4.61	3.21	2.58
비교예 1	측정불가	측정불가	5.33	5.33	5.33
비교예 2	측정불가	측정불가	4.51	4.51	4.51
비교예 3	측정불가	측정불가	2.2	2.2	2.2
비교예 4	94.8	87	7.5	7.5	7.5
비교예 5	0.05	측정불가	2~3	3~4	~4

표 2

[0404]

	못 관통 시험 결과	열 노출 시험 결과
실시예 1	통과	통과
실시예 2	통과	통과
실시예 3	통과	통과
실시예 4	통과	통과
실시예 5	통과	통과
실시예 6	통과	통과
비교예 1	미통과	미통과
비교예 2	미통과	미통과
비교예 3	미통과	통과
비교예 4	미통과	미통과
비교예 5	미통과	미통과

[0406] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0407] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.