



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0156327
(43) 공개일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/36 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0053216
(22) 출원일자 2024년04월22일
심사청구일자 2024년04월22일
(30) 우선권주장
1020230052968 2023년04월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교 교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호
차나딜로브 오린바이
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호
(74) 대리인
특허법인이상

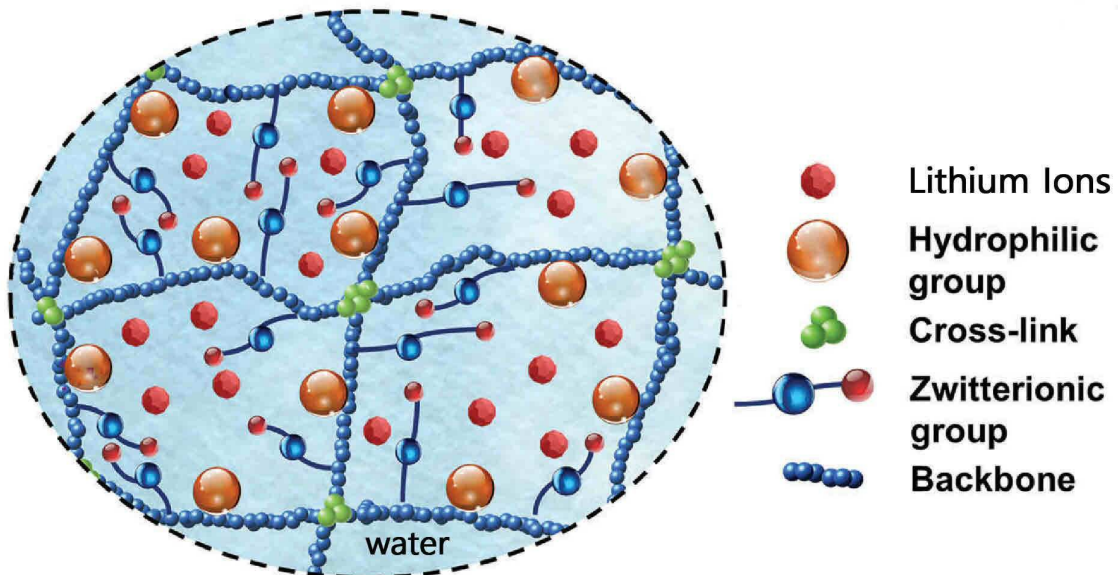
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **고농축된 리튬염을 구비하는 하이드로겔 전해질 및 이를 이용한 수계 리튬이온전지**

(57) 요약

본 발명의 일 측면은 수계 리튬이온전지를 제공한다. 상기 수계 리튬이온전지는 양극 활물질층을 포함하는 양극, 음극 활물질층을 포함하는 음극, 및 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이에 배치된 하이드로겔 전해질을 포함한다. 상기 하이드로겔 전해질은 가교된 고분자 네트워크와 상기 가교된 고분자 네트워크 내에 포집된 수계 전해액을 함유한다. 상기 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쯔비터이온성 작용기(zwitterionic group)를 포함하는 제1 단량체와 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기(hydrophilic group)를 포함하는 제2 단량체가 공중합된 공중합체가 가교되어 그물구조를 갖는다. 상기 수계 전해액은 리튬염 및 수계 용매를 포함하고, 상기 리튬염의 질량은 상기 수계 용매의 질량 대비 크다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190768
과제번호	2023R1A2C2003210
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래기술연구실
연구과제명	신규 변환반응을 이용한 장수명 고용량 수계 아연이온전지용 신규 전극소재 발굴
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711175757
과제번호	2022M3H4A1A04096478
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래기술연구실
연구과제명	AI 기반 신규 리튬염 발굴을 통한 수계 기반 4 V 급 리튬이온전지 개발
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2022.10.01 ~ 2023.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질층을 포함하는 양극;

음극 활물질층을 포함하는 음극; 및

상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이에 배치되고, 가교된 고분자 네트워크와 상기 가교된 고분자 네트워크 내에 포집된 수계 전해액을 함유하는 하이드로겔 전해질을 포함하고,

상기 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쓰비터이온성 작용기(zwitterionic group)를 포함하는 제1 단량체와 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기(hydrophilic group)를 포함하는 제2 단량체가 공중합된 공중합체가 가교되어 그물구조를 갖고,

상기 수계 전해액은 리튬염 및 수계 용매를 포함하고, 상기 리튬염의 질량은 상기 수계 용매의 질량 대비 큰 수계 리튬이온전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 리튬염은 Li_aX_b 를 포함하고,

X 는 RSO_3^- , $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$, 또는 $(\text{SO}_2\text{R}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 이고,

R , R_1 , 및 R_2 의 각각은 불소, C1 내지 C4의 알킬, C1 내지 C4의 플루오로알킬, 혹은 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬이고, R_3 는 C1 내지 C4의 알킬렌, C1 내지 C4의 플루오로알킬렌, 혹은 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬렌이고,

a 와 b 는 상기 리튬염이 전하중성을 갖도록 선택되는 정수인 수계 리튬이온전지.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 리튬염은 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 를 포함하되, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬인 수계 리튬이온전지.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 리튬염은 LiSO_3R 를 추가로 포함하되, R 은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬인 수계 리튬이온전지.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 리튬염은 서로 다른 두 종류의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 를 포함하되, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬인 수계 리튬이온전지.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 수계 전해액 내에서 상기 리튬염은 15 내지 35 m의 몰랄농도를 갖는 수계 리튬이온전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 2:98 내지 20:80의 중량비를 갖는 수계 리튬이온전지.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 쓰비터이온성 작용기는 암모늄, 피리디늄, 또는 피라졸리움(pyrazolium)인 양이온성 작용기와 술포네이트, 카복실레이트, 또는 포스페이트인 음이온성 작용기를 구비하는 수계 리튬이온전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 하이드로겔 전해질 내에서 상기 액체 전해질은 100 중량부일 때, 상기 제1 단량체와 제2 단량체의 합은 2 내지 10 중량부인 수계 리튬이온전지.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 하이드로겔 전해질은 상기 가교된 고분자 네트워크 대비 강성이 높은 다공성 지지체를 더 포함하고,

상기 가교된 고분자 네트워크는 상기 다공성 지지체와 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성하는 수계 리튬이온전지.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 다공성 지지체는 직포 또는 부직포의 형태를 갖는 섬유 패브릭인 수계 리튬이온전지.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 섬유 패브릭은 섬유 유리(fiberglass)인 수계 리튬이온전지.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 가교된 고분자 네트워크와 상기 수계 전해액은 상기 양극활물질층과 상기 음극활물질층 중 적어도 하나의 활물질층 내에도 침투된 수계 리튬이온전지.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 양극활물질층은 양극활물질을 포함하며,

상기 양극활물질은 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (LMFP), LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$), 또는 이들의 조합인 수계 리튬이온전지.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 양극활물질층은 양극활물질과 바인더를 포함하며,

상기 바인더는 수계 바인더인 수계 리튬이온전지.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 음극활물질층은 음극활물질을 포함하며,

상기 음극활물질은 VO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), Mo_6S_8 (Chevrel phase), $\text{Li}_{(3+x)}\text{V}_2\text{O}_5$ (x는 0 내지 0.5), 또는 이들의 조합인 수계 리튬이온전지.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 음극활물질층은 음극활물질과 바인더를 포함하며,

상기 바인더는 수계 바인더인 수계 리튬이온전지.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 양극은 양극 집전체를 더 포함하며,

상기 양극 집전체는 스테인레스-스틸, 카본 종이(carbon paper), 카본 클로쓰(carbon cloth), 또는 티타늄 도전체인 수계 리튬이온전지.

청구항 19

청구항 1에 있어서,

상기 음극은 음극 집전체를 더 포함하며,

상기 음극 집전체는 알루미늄 도전체, 카본 코팅된 알루미늄, 그래핀 코팅된 알루미늄, 유리탄소(glassy carbon), 티타늄, 또는 그래핀 종이인 수계 리튬이온전지.

청구항 20

양극 활물질층을 포함하는 양극, 다공성 지지체, 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 차례로 배치시키되, 상기 다공성 지지체는 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이에 배치되고,

상기 다공성 지지체 내에, 측쇄에 쓰비터이온성 작용기를 포함하는 제1 단량체, 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기를 포함하는 제2 단량체, 가교제, 및 리튬염 및 수계 용매를 함유하는 수계 전해액의 혼합액을 침투시키고,

단량체들을 중합 및 가교하여 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이 사이에 하이드로겔 전해질을 형성하는 수계 리튬이온전지 제조방법.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 중합 및 가교는 열 라디칼 중합 혹은 전기중합을 사용하여 수행하는 수계 리튬이온전지 제조방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 열 라디칼 중합은 70 내지 85 °C의 온도 조건에서 수행하는 수계 리튬이온전지 제조방법.

청구항 23

청구항 21에 있어서,

상기 전기중합은 상기 양극과 상기 음극에 충전전압을 정전류 상태로 인가하여 수행하는 수계 리튬이온전지 제조방법.

청구항 24

가교된 고분자 네트워크와 상기 가교된 고분자 네트워크 내에 포집된 수계 전해액을 함유하고,

상기 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쓰비터이온성 작용기를 포함하는 제1 단량체와 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기를 포함하는 제2 단량체가 공중합된 공중합체가 가교되어 그물구조를 갖고,

상기 수계 전해액은 리튬염 및 수계 용매를 포함하고, 상기 리튬염의 질량은 상기 수계 용매의 질량 대비 큰 하이드로겔 전해질.

청구항 25

청구항 24에 있어서,

상기 리튬염은 상기 수계 전해액 내에서 포화 또는 과포화된 상태에 있는 하이드로겔 전해질.

청구항 26

청구항 24에 있어서,

상기 수계 전해액은 상기 리튬염으로 15 내지 25 m(molality)의 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 와 5 내지 10 m의 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 또는 LiSO_3R 을 포함하되,

R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬이되, 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 내 R_1 및 R_2 중 적어도 하나의 탄소 수는 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 내 R_1 및 R_2 중 적어도 하나의 탄소수 대비 작고,

R 은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬인 하이드로겔 전해질.

청구항 27

청구항 24에 있어서,

상기 쓰비터이온성 작용기는 술포네이트($-\text{SO}_3^-$)와 암모늄($-\text{Y}_1\text{Y}_2\text{N}^+$, 여기서 Y_1 와 Y_2 는 메틸기)을 포함하는 하이드로겔 전해질.

청구항 28

청구항 24에 있어서,

상기 비이온성 친수성 작용기는 아미드($-\text{CONH}-$)를 포함하는 하이드로겔 전해질.

청구항 29

청구항 24에 있어서,

상기 가교는 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 및 메타아크릴아미드기 중에서 선택되는 2개 이상의 중합성 작용기를 포함하는 가교제에 의해 얻어지는 하이드로겔 전해질.

청구항 30

청구항 24에 있어서,

상기 하이드로겔 전해질은 상기 가교된 고분자 네트워크 대비 강성이 높은 다공성 지지체를 더 포함하고,

상기 가교된 고분자 네트워크는 상기 다공성 지지체와 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성하는 하이드로겔 전해질.

청구항 31

청구항 30에 있어서,
상기 다공성 지지체는 섬유 유리(fiberglass)인 하이드로겔 전해질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하이드로겔 전해질을 갖는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 휴대용 전화, 휴대형 컴퓨터 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동 전원으로 사용되는 이차전지에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이차전지의 예로 니켈카드뮴 전지, 니켈수소전지, 니켈아연 전지, 리튬이차전지 등이 있다. 이 중 리튬이차전지는 재충전이 가능하고 작동 전압이 높으며 단위중량 당 에너지 밀도가 높은 장점 때문에 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 기존 리튬이차전지의 주요 이슈들은 화재안전성, 환경영향, 비용, 성능 등이다. 일반적인 리튬이차전지는 유기 액체 전해질을 사용하는데, 이는 가연성이며 배터리에 구멍이 나거나 과충전되거나 합선이 발생할 경우 열 폭주 및 화재 위험을 초래할 수 있다. 또한, 유기 액체 전해질은 일반적으로 휘발성 및 독성 용매를 기반으로 하므로 환경오염의 원인이 될 수 있다.

[0004] 이에 따라, 최근 수성 전해질을 적용한 이차전지에 대한 연구가 진행중이다. 수성 전해질은 불연성이므로 이러한 전해질을 사용하는 전지는 본질적으로 더 안전하고 일반적으로 환경 친화적이다. 추가적으로, 수성 전해질은 일반적으로 유기 전해질보다 생산 비용이 저렴하므로 배터리의 전체 비용을 낮출 수 있다. 따라서, 수성 전해질은 비용이 중요한 요소인 대규모 에너지 저장 및 전기 자동차 애플리케이션에 사용될 수 있다. 또한, 수성 전해질은 유기 전해질보다 높은 이온 전도성을 제공하므로 충전 및 방전 속도가 더 빨라질 수 있다. 이는 배터리의 전반적인 성능을 향상시켜 더욱 다양한 애플리케이션에 적용할 수 있다.

[0005] 그러나, 수성 전해질을 적용한 전지는 물이 분해되지 않는 전기화학적안정창 Electrochemical Stability Window, ESW) 내에서 구동되어야 하는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 기술적 과제는 전기화학적안정창을 확장시킬 수 있는 하이드로겔 전해질 및 이를 이용한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 수계 리튬이온전지를 제공한다. 상기 수계 리튬이온전지는 양극 활물질층을 포함하는 양극, 음극 활물질층을 포함하는 음극, 및 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이에 배치된 하이드로겔 전해질을 포함한다. 상기 하이드로겔 전해질은 가교된 고분자 네트워크와 상기 가교된 고분자 네트워크 내에 포집된 수계 전해액을 함유한다. 상기 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쓰비터이온성 작용기(zwitterionic group)를 포함하는 제1 단량체와 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기(hydrophilic group)를 포함하는 제2 단량체가 공중합된 공중합체가 가교되어 그물구조를 갖는다. 상기 수계 전해액은 리튬염 및 수계 용매를 포함하고, 상기 리튬염의 질량은 상기 수계 용매의 질량 대비 크다.

[0009] 상기 리튬염은 Li_xX_b 를 포함한다. X는 RSO_3^- , $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$, 또는 $(\text{SO}_2\text{R}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 일 수 있고, R, R_1 , 및 R_2 의 각각은 불소, C1 내지 C4의 알킬, C1 내지 C4의 플루오로알킬, 혹은 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬이고, R_3 는 C1 내

지 C4의 알킬렌, C1 내지 C4의 플루오로알킬렌, 혹은 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬렌일 수 있고, a와 b는 상기 리튬염이 전하중성을 갖도록 선택되는 정수일 수 있다.

- [0010] 상기 리튬염은 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 를 포함하되, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬일 수 있다. 상기 리튬염은 LiSO_3R 를 추가로 포함하되, R은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬일 수 있다. 상기 리튬염은 서로 다른 두 종류의 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 를 포함하되, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬일 수 있다. 상기 수계 전해액 내에서 상기 리튬염은 15 내지 35 m의 몰랄농도를 가질 수 있다.
- [0011] 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 2:98 내지 20:80의 중량비를 가질 수 있다.
- [0012] 상기 쓰비터이온성 작용기는 암모늄, 피리디늄, 또는 피라졸리움(pyrazolium)인 양이온성 작용기와 술포네이트, 카복실레이트, 또는 포스페이트인 음이온성 작용기를 구비할 수 있다.
- [0013] 상기 하이드로겔 전해질 내에서 상기 액체 전해질은 100 중량부일 때, 상기 제1 단량체와 제2 단량체의 합은 2 내지 10 중량부일 수 있다.
- [0014] 상기 하이드로겔 전해질은 상기 가교된 고분자 네트워크 대비 강성이 높은 다공성 지지체를 더 포함하고, 상기 가교된 고분자 네트워크는 상기 다공성 지지체와 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성할 수 있다. 상기 다공성 지지체는 직포 또는 부직포의 형태를 갖는 섬유 패브릭일 수 있다. 상기 섬유 패브릭은 섬유 유리(fiberglass)일 수 있다.
- [0015] 상기 가교된 고분자 네트워크와 상기 수계 전해액은 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 중 적어도 하나의 활물질층 내에도 침투될 수 있다.
- [0016] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며, 상기 양극 활물질은 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (LMFP), LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극활물질과 바인더를 포함하며, 상기 바인더는 수계 바인더일 수 있다. 상기 음극활물질층은 음극활물질을 포함하며, 상기 음극활물질은 VO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), Mo_6S_8 (Chevrel phase), $\text{Li}_{(3+x)}\text{V}_2\text{O}_5$ (x는 0 내지 0.5), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 음극활물질층은 음극활물질과 바인더를 포함하며, 상기 바인더는 수계 바인더일 수 있다.
- [0017] 상기 양극은 양극 집전체를 더 포함하며, 상기 양극 집전체는 스테인레스-스틸, 카본 종이(carbon paper), 카본 클로쓰(carbon cloth), 또는 티타늄 도전체일 수 있다. 상기 음극은 음극 집전체를 더 포함하며, 상기 음극 집전체는 알루미늄 도전체, 카본 코팅된 알루미늄, 그래핀 코팅된 알루미늄, 유리탄소(glassy carbon), 티타늄, 또는 그래핀 종이일 수 있다.
- [0018] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 수계 리튬이온전지 제조방법을 제공한다. 먼저, 양극 활물질층을 포함하는 양극, 다공성 지지체, 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 차례로 배치시킨다. 이 때, 상기 다공성 지지체는 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이에 배치된다. 상기 다공성 지지체 내에, 측쇄에 쓰비터이온성 작용기를 포함하는 제1 단량체, 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기를 포함하는 제2 단량체, 가교제, 및 리튬염 및 수계 용매를 함유하는 수계 전해액의 혼합액을 침투시킨다. 단량체들을 중합 및 가교하여 상기 양극 활물질층과 상기 음극 활물질층 사이 사이에 하이드로겔 전해질을 형성한다.
- [0019] 상기 중합 및 가교는 열 라디칼 중합 혹은 전기중합을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 열 라디칼 중합은 70 내지 85 °C의 온도 조건에서 수행할 수 있다. 상기 전기중합은 상기 양극과 상기 음극에 충전전압을 정전류 상태로 인가하여 수행할 수 있다.
- [0020] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 또 다른 측면은 하이드로겔 전해질을 제공한다. 상기 하이드로겔 전해질은 가교된 고분자 네트워크와 상기 가교된 고분자 네트워크 내에 포집된 수계 전해액을 함유한다. 상기 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쓰비터이온성 작용기를 포함하는 제1 단량체와 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기를 포함하는 제2 단량체가 공중합된 공중합체가 가교되어 그물구조를 갖는다. 상기 수계 전해액은 리튬염 및 수계 용매를 포함하고, 상기 리튬염의 질량은 상기 수계 용매의 질량 대비 크다.
- [0021] 상기 리튬염은 상기 수계 전해액 내에서 포화 또는 과포화된 상태에 있을 수 있다.
- [0022] 상기 수계 전해액은 상기 리튬염으로 15 내지 25 m(molality)의 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 와 5 내지 10 m의 제2

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 또는 LiSO_3R 을 포함하되, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬이되, 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 내 R_1 및 R_2 중 적어도 하나의 탄소수는 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 내 R_1 및 R_2 중 적어도 하나의 탄소수 대비 작고, R은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬일 수 있다.

[0023] 상기 쯔비터이온성 작용기는 술포네이트($-\text{SO}_3^-$)와 암모늄($-\text{Y}_1\text{Y}_2\text{N}^+$, 여기서 Y_1 와 Y_2 는 메틸기)을 포함할 수 있다. 상기 비이온성 친수성 작용기는 아마이드($-\text{CONH}-$)를 포함할 수 있다. 상기 가교는 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 및 메타아크릴아미드기 중에서 선택되는 2 개 이상의 중합성 작용기를 포함하는 가교제에 의해 얻어질 수 있다.

[0024] 상기 하이드로겔 전해질은 상기 가교된 고분자 네트워크 대비 강성이 높은 다공성 지지체를 더 포함하고, 상기 가교된 고분자 네트워크는 상기 다공성 지지체와 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성할 수 있다. 상기 다공성 지지체는 섬유 유리(fiberglass)일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 상술한 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 하이드로겔 전해질은 리튬염의 질량은 수계 용매의 질량 대비 커서, 자유 물분자가 거의 존재하지 않아, 물 분해가 어려워지므로 전기화학안정창(ESW)이 넓어질 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명에 따른 하이드로겔 전해질 내에 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쯔비터이온성 작용기와 더불어 친수성 작용기를 포함하여, 쯔비터이온성 작용기와 물 분자와의 정전기적 인력 및 친수성 작용기와 물 분자와의 수소결합에 의해 수계 전해액 내 용매인 물 분자를 가교된 고분자 네트워크 내에 가두고 보존함에 따라, 자유 물분자의 생성을 억제할 수 있고, 그 결과 물 분해가 어려워지므로 전기화학안정창(ESW)이 넓어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드로겔 전해질을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수계 리튬이온전지를 나타낸 개략도이다.

도 3은 전지 제조예들 1 내지 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 충방전 그래프이다.

도 4는 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지를 1.5 V - 2.8 V의 전압범위에서 1C, 5C, 및 10C의 율속으로 충방전을 수행하였을 때 충방전 그래프이다.

도 5 및 도 6은 각각 전지 제조예 4 및 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 충방전 그래프들이다.

도 7은 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 정전류 사이클링 성능(Galvanostatic cycling performance)을 나타낸 그래프이다.

도 8은 전지 제조예들 11 내지 13 그리고 전지 비교예 2에 따른 전지의 선형 주사 전류전압 곡선(linear sweep voltammogram)을 나타내고, 도 9는 전지 제조예들 14 내지 16 그리고 전지 비교예 2에 따른 전지의 선형 주사 전류전압 곡선을 나타낸다.

도 10은 전지 비교예 2에 따른 전지의 에이징 전(fresh)과 7일 동안 에이징한 후(aged) 선형 주사 전류전압 곡선을 나타내고, 도 11은 전지 제조예 11에 따른 전지의 에이징 전(fresh)과 7일 동안 에이징한 후(aged) 선형 주사 전류전압 곡선을 나타낸다.

도 12는 전지 제조예 10에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 충방전 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일

반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0030] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드로겔 전해질을 나타낸 개략도이다.

[0033] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드로겔 전해질은 가교된 고분자 네트워크와 상기 가교된 고분자 네트워크 내에 함유된 또는 포집된 수계 전해액을 포함한다.

[0034] 상기 수계 전해액은 리튬염과 수계 용매를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 리튬염은 Li_aX_b 로 나타낼 수 있다. 상기 X는 음이온으로서 Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , OH^- , RSO_3^- , $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$, 또는 $(\text{SO}_2\text{R}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 일 수 있다. 여기서, R, R_1 , 및 R_2 의 각각은 불소, C1 내지 C4의 알킬, C1 내지 C4의 플루오로알킬, 혹은 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬일 수 있다. R_3 는 C1 내지 C4의 알킬렌, C1 내지 C4의 플루오로알킬렌, 혹은 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬렌일 수 있다. 일 예에서, 상기 X는 RSO_3^- , $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$, 또는 $(\text{SO}_2\text{R}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 일 수 있고, R, R_1 , 및 R_2 의 각각은 불소 또는 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬일 수 있고, R_3 는 C1 내지 C4의 퍼플루오로알킬렌일 수 있다. 이 경우, 음이온은 산화 또는 환원되어 양극 또는 음극 표면 상에 SEI (solid electrolyte interphase)를 형성할 수 있고, 이 경우 물 분해는 더 억제될 수 있다. a와 b는 상기 리튬염이 전하중성을 나타낼 수 있도록 선택되는 정수로서, b는 1일 수 있고, a는 1 또는 2일 수 있다.

[0036] 상기 리튬염은 구체적으로, LiCl (lithium chloride), Li_2SO_4 (lithium sulfate), LiNO_3 (lithium nitrate), LiClO_4 (lithium perchlorate), LiOH (lithium hydroxide), LiCF_3SO_3 (lithium trifluoromethanesulfonate, LiOTF), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, LiTFSI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (lithium bis (pentafluoroethanesulfonyl) imide, LiBETI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 일 예에서, 상기 리튬염은 X가 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ 인 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 를 포함할 수 있다. 이 때, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬일 수 있다. 상기 리튬염은 X가 RSO_3^- 인 LiSO_3R 를 추가로 포함할 수 있다. 이 때, R은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬일 수 있다. 다른 예에서, 상기 리튬염은 서로 다른 두 종류 즉, 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 및 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 를 포함할 수 있는데, 이 경우, R_1 및 R_2 의 각각은 C1 내지 C2의 퍼플루오로알킬이되, 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 및 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 가 서로 다르도록 선택될 수 있다.

[0038] 상기 수계 용매는 물일 수 있다. 경우에 따라서는 상기 수계 전해액은 유기 용매를 첨가제로서 소량 일 예로서, 0.1 내지 60 wt% 구체적으로, 0.5 내지 5 wt% 포함할 수도 있다. 상기 유기용매는 카보네이트계 용매, 설포란 (sulfolane), 또는 에테르계 용매일 수 있다. 카보네이트계 용매는 DMC (dimethyl carbonate), FEC (fluoroethylene carbonate), VC (vinyl carbonate), EC (ethylene carbonate), EMC (ethyl methyl carbonate), PC (propylene carbonate), DEC (diethyl carbonate), VEC (vinyl ethylene carbonate), 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 에테르계용매는 일 예로서 수소화불화에테르(hydrofluoroether, HFE)일 수 있다.

[0039] 상기 수계 전해액은 고농축된 전해액(superconcentrated electrolytic solution)일 수 있다. 이 때, 고농축된 전해액은 리튬염의 질량 및 부피가 수계 용매 대비 큰 염중수(water-in-salt) 전해액을 의미한다. 이러한 염중수 전해액 내에서는 거의 모든 용매 분자가 리튬염에서 유래된 양이온과 배위결합하여 양이온 용매화 구(cation solvation sphere)를 형성하여, 자유 물분자가 거의 존재하지 않을 수 있다. 따라서, 물 분해가 어려워지므로 전기화학적안정창(ESW)이 넓어질 수 있다. 일 예서, 상기 리튬염은 상기 수계 전해액 내에서 포화 또는 과포화된 상태에 있을 수 있다. 사용된 리튬염의 수가 2 이상인 경우 하나의 리튬염을 사용한 경우 대비 더 높은 합계 농

도에서 포화 또는 과포화될 수 있다. 또한, 상기 리튬염으로 종류가 다른 둘 이상을 사용한 경우, 리튬염들은 최대 농도로 용해될 수 있도록 공용 조성(eutectic composition)이 되는 조성비를 가질 수 있다.

[0040] 상기 리튬염은 5 내지 50 m (molality, mol/kg), 10 내지 40 m, 15 내지 35 m, 20 내지 33 m, 또는 25 내지 30m의 농도를 가질 수 있다. 일 구체예에서, 상기 리튬염은 13 내지 30m, 구체적으로 15 내지 25 m, 더 구체적으로 18 내지 22m의 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 일 예로서 LiTFSI와, 2 내지 11m, 구체적으로 5 내지 10 m, 더 구체적으로 7 내지 8 m의 LiSO_3R 일 예로서 LiOTF 또는 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 와는 다른 종류의 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 일 예로서 LiBETI를 포함할 수 있다. 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 의 몰랄농도는 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 또는 LiSO_3R 의 몰랄농도 대비 클 수 있다. 구체적으로, 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 의 몰랄농도는 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 또는 LiSO_3R 의 몰랄농도 대비 2 배 내지 3 배 클 수 있다. 제1 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 내 R_1 및 R_2 중 적어도 하나의 탄소수는 제2 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)$ 내 R_1 및 R_2 중 적어도 하나의 탄소수 대비 작을 수 있다.

[0041] 상기 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쯔비터이온성 작용기(zwitterionic group)를 포함하는 제1 단량체와 측쇄에 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기(hydrophilic group)를 포함하는 제2 단량체가 공중합된 공중합체를 포함하고, 이 공중합체는 가교제(crosslinker)에 의해 가교(cross-link)되어 그물구조를 가질 수 있다. 상기 공중합체는 규칙 또는 불규칙 공중합체, 예컨대 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 등으로 형성될 수 있고, 이의 종류에 제한이 있는 것은 아니다.

[0042] 제1 단량체 대비 제2 단량체는 더 많은 중량으로 포함될 수 있는데, 이 경우 비이온성 친수성 작용기를 포함하는 제2 단량체들이 쯔비터이온성 작용기를 포함하는 제1 단량체들 사이에 적절히 분포될 수 있어, 쯔비터이온성 작용기들 사이의 정전기적 결합을 억제하여 적절한 포어 사이즈를 갖는 그물구조를 형성할 수 있다. 일 예로서, 제1 단량체와 제2 단량체는 2:98 내지 20:80의 중량비를 가질 수 있다. 이들 단량체들의 합계 중량부가 100 중량부일 때, 상기 가교제는 0.01 내지 1 중량부, 구체적으로 0.03 내지 0.1 중량부로 함유될 수 있다.

[0043] 제1 단량체, 제2 단량체, 및 가교제는 모두 중합반응을 하기 위하여 분자 구조 내 중합성 작용기 구체적으로 라디칼 중합이 가능한 중합성 작용기 더 구체적으로는 비닐계 중합성 작용기를 가질 수 있다. 비닐계 중합성 작용기는 일 예로서, 탄소-탄소 이중결합 또는 탄소-탄소 삼중결합 등의 중합성 작용기 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 메타아크릴아미드기 중 적어도 하나 이상 포함할 수 있다. 이에 따라, 가교된 고분자 네트워크의 백본(backbone)은 폴리비닐, 폴리알릴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드, 또는 이들의 공중합체일 수 있다. 이러한 중합성 작용기는 자외선 중합 또는 열 중합과 같은 자유 라디칼 중합 혹은 전기 중합 등의 방법으로 중합될 수 있다. 열 중합의 경우, 50 내지 95℃ 구체적으로, 55 내지 90 ℃, 더 구체적으로는 70 내지 85 ℃의 온도 조건에서 1 내지 10시간 구체적으로 2 내지 8시간, 더 구체적으로 4 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다. 이 경우, 비교적 넓은 ESW를 나타낼 수 있으며 또한 우수한 이온전도도를 나타낼 수 있다.

[0044] 이러한 중합과정에서, 제1 단량체와 제2 단량체는 공중합체 사슬들을 형성하고, 상기 가교제는 공중합체 사슬들을 가교하여 그물 구조를 갖는 상기 가교된 고분자 네트워크를 형성할 수 있다. 상기 수계 전해액은 상기 가교된 고분자 네트워크의 그물 구조 내에 함침되어 하이드로겔 전해질을 형성할 수 있다. 상기 하이드로겔 전해질의 제조는 수계전해질의 존재 하에 단량체들을 중합 및 가교하는 in-situ 방법으로 진행되거나 또는 수계전해질이 혼합되지 않은 상태로 단량체들을 중합 및 가교하여 프리-스탠딩(free-standing) 형태의 필름을 형성한 후, 수계전해질에 담지하는 방법으로 진행될 수 있다.

[0045] 제1 단량체의 상기 쯔비터이온성 작용기는 상기 중합성 작용기의 측쇄에 직간접적으로 결합된다. 이 때, 중합성 작용기와 쯔비터이온성 작용기는 직접결합 또는 C1-C4 알킬렌기에 의해 연결 또는 간접적으로 결합될 수 있다. 상기 쯔비터이온성 작용기는 양이온성 작용기와 음이온성 작용기를 모두 가져 전기적으로 중성의 모티프를 의미하며, 수소 결합 대비 강한 정전기적 인력으로 물 분자를 고분자 네트워크 내로 흡수 및 흡착시킬 수 있다. 상기 양이온성 작용기는 암모늄(ex. $-\text{Y}_1\text{Y}_2\text{N}^+$ 또는 $\text{Y}_1\text{Y}_2\text{Y}_3\text{N}^+$, 여기서 Y_1 , Y_2 , Y_3 는 서로에 관계없이 C1-C2 알킬기임), 피리디늄(ex. $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$ 또는 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$), 또는 피라졸리움(pyrazolium)일 수 있고, 상기 음이온성 작용기는 술포네이트(ex. $-\text{SO}_3^-$), 카복실레이트(ex. $-\text{COO}^-$), 또는 포스페이트(phosphate, ex. $-\text{OP}(=\text{O})[\text{O}^-]_2$)일 수 있다. 상기 양이온성 작용기와 상기 음이온성 작용기는 C1-C4의 알킬렌기에 의해 연결될 수 있다. 그러나, 이에

한정되는 것은 아니다.

[0046] 제1 단량체는 일 예로서, N-치환 아크릴아미드 술포베타인 (N-substituted acrylamide sulfobetaine), 1-(3-술포프로필)-2-비닐피리디늄 수산화물 내부 염(1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium hydroxide inner salt), 3-술포프로필디메틸-3-메타크릴아미도프로필암모늄 내부 염(3-sulfopropyl dimethyl-3-methacrylamidopropyl ammonium inner salt), 1-(4-비닐피리딘-1-이움-1-일)프로판-1-술포네이트(1-(4-vinylpyridin-1-ium-1-yl)propane-1-sulfonate), 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine), 3-(1-비닐-1H-이미다졸-3-리움-3-일)프로판-1-술포네이트(3-(1-vinyl-1H-imidazol-3-ium-3-yl)propane-1-sulfonate), 카르복시베타인 아크릴아미드 (carboxybetaine acrylamide), N-(3-술포프로필)-N-(메타크릴옥시에틸)-N,N-디메틸암모늄 베타인 (N-(3-sulfopropyl)-N-(methacryloxyethyl)-N,N-dimethyl ammonium betaine, DMAPS), 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 제1 단량체는 술포네이트($-SO_3^-$)와 암모늄($-Y_1Y_2N^+$, 여기서 Y_1 와 Y_2 는 메틸기)을 쓰비터이온성 모티프로 포함하는 DMAPS일 수 있다.

[0047] 상기 제2 단량체의 수소결합이 가능한 비이온성 친수성 작용기(hydrophilic group)는 중합성 작용기 내에 포함되거나 또는 이의 측쇄에 직접 또는 간접적으로 결합될 수 있다. 상기 비이온성 친수성 작용기는 수소결합이 가능하도록 질소, 산소, 플루오린 등 전기음성도가 강한 원소를 포함하는 작용기, 예를 들어 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 메타아크릴아미드기, C1 내지 C4의 알킬렌 글리콜, 에테르(-O-), 에스테르기($-COO-$), 카보닐($-CO-$), 하이드록시(-OH), 아민기, 아미드기($-CONH-$), 피롤리딘기, 이미다졸, 및 글리시딜기 중 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이와 같이, 수소결합이 가능한 비이온성 작용기는 친수성을 나타낼 수 있고, 이에 따라 고분자 네트워크 내부로 전해질의 수계용매, 예컨대 물을 함유하고 장기간 보유하도록 할 수 있다.

[0048] 상기 제2 단량체는 폴리(에틸렌 글리콜) 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) acrylate), 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methacrylate), 비닐 메틸 에테르(vinyl methyl ether), N,N-디알킬아크릴아미드(N,N-dialkylacrylamide), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 아크릴아미드(acrylamide), 디아세톤 아크릴아미드(diacetone acrylamide), 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), N-(1-히드록시-2,2-디메톡시에틸)아크릴아미드(N-(1-hydroxy-2,2-dimethoxyethyl)acrylamide), N,N-디메틸아크릴아미드(N,N-dimethylacrylamide), N-[3-(디메틸아미노)프로필] 메타크릴아미드(N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide), N-아크릴로일피롤리딘(N-acryloylpyrrolidine), N-알킬 아크릴 아미드(N-alkylacrylamide), N-히드록시에틸아크릴아미드(N-hydroxyethyl acrylamide), N-이소프로필아크릴아미드(N-isopropyl acrylamide), N-비닐이미다졸린(N-vinylimidazoline), 메타크릴산(methacrylic acid), 비닐아세테이트(vinyl acetate), 비닐계 중합성 작용기를 포함하는 하이드록시 알킬 셀룰로오스(hydroxy alkyl cellulose) 및 이들의 유도체으로 구성된 그룹 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다. 이 외에도 상기 제2 단량체는 옥사졸린(oxazoline), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide)일 수도 있다. 일 예에서, 상기 제2 단량체는 아미드($-CONH-$)를 함유하는 아크릴아미드(AA)일 수 있다.

[0049] 상기 가교제는 상기 중합성 작용기를 2 개 이상 포함하는 것으로, 일 예에서, 상기 중합성 작용기는 수소 결합이 가능한 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 메타아크릴아미드기일 수 있다. 일 예에서, 상기 가교제는 N,N'-Methylenebisacrylamide(MBA)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 공중합체 형성 및 상기 공중합체와 가교제와의 반응을 시작 또는 촉진시키기 위하여 중합 촉매가 더 사용될 수 있다. 상기 중합 촉매는 열 또는 환원성 물질 등에 의해 라디칼 분해하여 단량체의 중합을 발생시키는 라디칼 중합 촉매일 수 있다. 상기 라디칼 중합 촉매로서 수용성 또는 유용성의 전해질 염, 예를 들어 과황산염, 과산화물, 아조비스 화합물 등을 사용할 수 있다. 상기 전해질 염은 과황산염, 예를 들어 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과산화수소, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,2-아조비스이소부티로니트릴, 2,2-아조비스(2-디아미노프로판)히드로클로라이드 및 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 중 선택되는 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매는 과황산칼륨, 과황산나트륨 및 과황산암모늄 중 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 일 구체예에서, 상기 촉매는 과황산칼륨(potassium persulfate, $K_2S_2O_8$)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0051] 상기 하이드로겔 전해질 내에서 액체 전해질 100 중량부에 상기 가교된 고분자 네트워크는 이에 포함된 혹은 이를 형성하기 위한 단량체들(제1 단량체와 제2 단량체)이 2 내지 10 중량부 구체적으로, 3 내지 8 중량부, 더 구체적으로 4 내지 7 중량부 일 예로서 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있다. 이 경우, 전지 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0052] 상기 하이드로겔 전해질의 가교된 고분자 네트워크는 고분자 네트워크에 비해 강성이 높은 다른 지지체 구체적으로, 절연성의 다공성 지지체 혹은 섬유 지지체 일 예로서, 섬유가 직포 혹은 부직포의 형태로 배열된 섬유 패브릭, 구체적으로, 섬유 유리 지지체(fiber glass substrate)와 상호침투 네트워크(interpenetrating network)를 형성할 수 있다. 이 경우, 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 이 경우, 상기 하이드로겔 전해질은 상기 지지체 내에 단량체들, 가교제, 및 수성용매의 혼합액을 침투시킨 후 단량체들을 중합 및 가교하여 프리-스탠딩(free-standing) 형태의 필름을 형성한 후, 수계전해질에 담지하는 방법으로 형성하거나; 또는 상기 혼합액 내에 수계전해질을 포함시켜 수계전해질의 존재 하에 단량체들을 중합 및 가교하는 in-situ 방법으로 형성할 수도 있다.
- [0053] 상기 가교된 고분자 네트워크는 가교에 의해 형성된 그물망 구조를 갖고, 이 그물망 구조 내에 상기 수계 전해액을 포집(entrap)하여 하이드로겔 전해질을 형성한다. 앞서 설명한 바와 같이, 가교된 고분자 네트워크는 측쇄에 쯔비터이온성 작용기와 더불어 친수성 작용기를 포함하여, 쯔비터이온성 작용기와 물 분자와의 정전기적 인력 및 친수성 작용기와 물 분자와의 수소결합에 의해 수계 전해액 내 용매인 물 분자를 가교된 고분자 네트워크 내에 가두고 보존할 수 있다. 이에 따라, 자유 물분자의 생성을 억제할 수 있고, 그 결과 물 분해가 어려워지므로 전기화학안정창(ESW)이 넓어질 수 있다. 또한 상기 하이드로겔 전해질 내에서 물 분자가 포집됨에 따라 하이드로겔 전해질은 준고체(quasi-solid) 형태의 하이드로겔일 수 있다.
- [0054] 이와 같이, 가교된 고분자 구조의 고분자 하이드로겔은 특히 이차전지의 전해질로 사용될 시 전해질의 유연성, 기계적 강도, 높은 이온전도도 및 전극 보호의 효과가 있으며, 특히 수계전해질에 사용되는 수성용매, 예를 들어 물의 전기화학적 안정성을 향상시키는데 효과가 있다. 이에 더하여, 가교된 고분자 네트워크 측쇄(pendant)로 포함된 쯔비터이온성 작용기는 불소를 함유한 리튬염이 용매인 물과 반응하여 발생된 HF를 정전기적 인력에 의해 포식(scavenging)할 수 있어 전해질 및 전지 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0055] 또한 상기 하이드로겔 전해질은 전지의 양극 및 음극의 사이에 위치하며, 전극의 전기적 접촉을 차단하는 분리막의 역할 및 이온 전달 매체로의 전해질의 역할을 모두 수행할 수 있다. 따라서, 이러한 하이드로겔 전해질은 후술하는 분리막의 역할, 즉 이온의 이동이 가능하며 음극 및 양극의 물리적 접촉을 방지하는 역할을 수행할 수 있으므로, 이 경우 전지의 구성에서 분리막이 필요로 하지 않을 수도 있다.
- [0057] 수계 리튬이온전지
- [0058] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수계 리튬이온전지를 나타낸 개략도이다.
- [0059] 도 2를 참고하면, 수계 리튬이온전지(100)는 음극활물질층(130)을 포함하는 음극; 양극활물질층(140)을 포함하는 양극; 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 배치되고, 앞서 설명한 하이드로겔 전해질(150)을 포함할 수 있다.
- [0061] 양극
- [0062] 양극은 양극집전체(120) 상에 양극활물질, 바인더, 도전재, 및 용매를 함유하는 슬러리를 도포하여 형성한 양극활물질층(140)을 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 양극활물질은 리튬 전이금속 산화물, 리튬 전이금속 인산화물 또는 전이금속 산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질은 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (LMFP), LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$) 또는 이들의 조합중 선택되되, 실시예에 따른 전지의 전기화학안정창 내에서 작동할 수 있는 물질로 선택될 수 있다.
- [0064] 상기 도전재는 일반적으로 당 업계에서 사용할 수 있는 것이면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대 인조흑연, 천연흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 텐카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 금속 섬유 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0065] 상기 바인더는, 예컨대 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 알킬화폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 소듐카르복시메틸셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 일 예에서, 상기 바인더는 수계 바인더일 수 있으며, 구체적으로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 혼합물 또는 리튬폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 용매는 상기 바인더가 유기계 바인더인 경우 유기용매 구체적으로, N-메틸 피롤리돈(NMP), 디메틸 포름아미드(DMF), 아세톤 등일 수 있고, 상기 바인더가 수계 바인더인 경우 수계 용매 구체적으로 물, 에탄올, 이소프로필알코올(IPA) 등일 수 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 일 구체예에서 상기 바인더는 수계 바인더이고 상기 용매는 물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 활물질, 바인더 및 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 적절한 점도로 조절하여 사용할 수 있다.
- [0067] 양극 집전체(120)는 스테인레스-스틸(ex. 316L grade), 카본 종이(carbon paper), 카본 클로쓰(carbon cloth) 또는 티타늄 등의 도전재일 수 있다. 상기 슬러리 또는 페이스트를 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0068] 상기 양극 활물질층(140)은 양극 집전체층(120) 상에 50 내지 200 μm 의 두께로 형성될 수 있고, 구체적으로 100 내지 150 μm 의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 음극
- [0071] 음극은 음극집전체(110) 상에 음극활물질, 바인더, 도전재, 및 용매를 함유하는 슬러리를 상에 도포하여 형성된 음극활물질층(130)을 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 음극활물질은 VO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), Mo_6S_8 (Chevrel phase), $\text{Li}_{(3+x)}\text{V}_2\text{O}_5$ (x는 0 내지 0.5) 또는 이들의 조합 중 선택되되, 실시예에 따른 전지의 전기화학적안정창 내에서 작동할 수 있는 물질로 선택될 수 있다.
- [0073] 상기 도전재는 일반적으로 당 업계에서 사용할 수 있는 것이면 제한 없이 사용할 수 있으며, 구체적인 예시는 양극에서 설명하였다.
- [0074] 상기 바인더의 구체적인 예시는 양극에서 설명하였고, 양극과 마찬가지로 수계 바인더일 수 있으며, 구체적으로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)의 혼합물 또는 리튬폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 상기 용매의 구체적인 예시는 음극에서 설명하였고, 상기 바인더가 수계 바인더인 경우 상기 용매는 물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 음극 집전체(110)는 알루미늄, 카본 코팅된 알루미늄, 그래핀 코팅된 알루미늄, 유리탄소(glassy carbon), 티타늄, 그래핀 종이등의 도전재일 수 있다.
- [0077] 상기 음극 활물질층(130)은 상기 음극 집전체(110) 상에 50 내지 200 μm 의 두께로 형성될 수 있고, 구체적으로 100 내지 150 μm 의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 수계 리튬이온전지 제조
- [0080] 양극 활물질층(140)을 포함하는 양극, 음극 활물질층(130)을 포함하는 음극, 및 이들 사이에 앞서 설명한 하이드로겔 전해질(150)을 위치시켜 수계 리튬이온전지(100)를 제조할 수 있다.
- [0081] 다른 예에서, 양극 활물질층(140)을 포함하는 양극과 음극 활물질층(130)을 포함하는 음극 사이에 앞서 설명한 단량체들, 가교제, 및 수계 전해질의 혼합액을 침투시킨 후 단량체들을 중합 및 가교하여 양극과 음극 사이에 하이드로겔 전해질(150)을 형성할 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질층(140)을 포함하는 양극과 음극 활물질층

(130)을 포함하는 음극 사이에 다공성 혹은 섬유 지지체(미도시), 일 예로서 섬유 유리 지지체를 위치시킨 후, 상기 지지체 내에 앞서 설명한 단량체들, 가교제, 및 수계 전해질의 혼합액을 침투시킨 후 단량체들을 중합 및 가교하여 양극과 음극 사이에 하이드로겔 전해질(150)을 형성할 수 있다. 상기 중합 및 가교는 열 라디칼 중합법 혹은 전기중합법을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 열 라디칼 중합은 앞서 설명한 바와 같고, 상기 전기중합은 상기 양극과 상기 음극에 충전전압을 정전류 상태로 인가하여 수행할 수 있다.

[0082] 이 실시예에서는, 중합 및 가교 전에 양극과 음극 사이에 단량체들, 가교제, 및 수계 전해질의 혼합액이 위치하므로, 이 혼합액은 양극의 양극 활물질들 사이 그리고 음극의 음극 활물질들 사이에도 침투할 수 있다. 이 후, 중합 및 가교 과정에서 활물질들 사이에 침투된 단량체들이 중합 및 가교하여 가교 고분자 네트워크를 형성하고 이들 사이에 수계 전해질이 위치할 수 있다. 다시 말해서, 활물질들 사이에도 하이드로겔 전해질이 위치할 수 있다.

[0083] 상기 수계 리튬이온전지는 코인 셀, Swagelok 셀 또는 파우치 셀 형태로 조립될 수 있다. 다만, 코인셀의 경우 스테인리스 스틸 케이스(316L 등급)를 전해액으로부터 보호하기 위해 내부 음극 측을 추가 Al 포일로 완전히 덮은 것으며, 경우에 따라서는 양극 측 또한 Ti 호일 혹은 Ti 디스크로 보호할 수 있다.

[0085] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0087] 양극 제조예 1

[0088] 양극 활물질인 LiMn_2O_4 (LMO) 분말, 아세틸렌 블랙, 및 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더를 85:7.5:7.5의 중량비로 혼합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 유기 용매인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 혼합하여 슬러리를 얻고, 얻은 슬러리를 티타늄 호일 집전체 위에 도포하여 양극을 얻었다. 얻어진 양극에서 상기 활물질 질량 분포는 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 였다.

[0090] 양극 제조예 2

[0091] 양극 활물질인 LiMn_2O_4 (LMO) 분말, 아세틸렌 블랙, 및 스티렌 부타디엔 고무 - 카복시메틸 셀룰로오스(styrene butadiene rubber - carboxymethyl cellulose, SBR-CMC) 바인더를 85:7.5:7.5의 중량비로 혼합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 탈이온수(DI water)에 혼합하여 슬러리를 얻고, 얻은 슬러리를 티타늄 호일 집전체 위에 도포하여 양극을 얻었다. 얻어진 양극에서 상기 활물질 질량 분포는 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 였다.

[0093] 음극 제조예 1

[0094] 음극 활물질인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 분말, 아세틸렌 블랙, 및 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더를 80:10:10의 중량비로 혼합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 유기 용매인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 혼합하여 슬러리를 얻고, 얻은 슬러리를 알루미늄 호일 집전체 위에 도포하여 음극을 얻었다. 얻어진 음극에서 상기 활물질 질량 분포는 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 였다.

[0096] 음극 제조예 2

[0097] 음극 활물질인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 분말, 아세틸렌 블랙, 및 스티렌 부타디엔 고무 - 카복시메틸 셀룰로오스(styrene butadiene rubber - carboxymethyl cellulose, SBR-CMC) 바인더를 85:7.5:7.5의 중량비로 혼합하여 혼합물을 얻었다. 여기서, SBR-CMC 바인더는 1wt% 수용액으로 제공됨에 따라, 상기 혼합물은 수계 슬러리의 형태로 얻어졌다. 얻은 슬러리를 알루미늄 호일 집전체 위에 도포하여 음극을 얻었다. 얻어진 음극에서 상기 활물

질 질량 분포는 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 였다.

[0099] 액체 전해질 제조예

[0100] 탈기된 탈이온수에 LiTFSI(Lithium bistrifluoromethanesulfonimide) 분말과 LiBETI(Lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide) 분말을 넣고, Thinky Mixer 에서 2000 rpm으로 15분 동안 용해시켜 액체 전해질을 얻고, 얻어진 액체 전해질을 드라이룸에 보관했다. 여기서, 탈이온수 1 kg 당 LiTFSI는 19.33 mol의 비율로, LiBETI는 8.44 mol의 비율로 혼합하여 액체 전해질을 얻었다.

[0101] -

[0102] 단량체-전해질 용액 제조예 1

[0103] 아크릴아미드 단량체 분말과 DMAPS 단량체 분말이 95:5의 비율을 갖는 단량체 분말 100 중량부, 가교제인 MBA 분말 0.05 중량부, 및 라디칼 중합개시제인 과황산칼륨 분말 2 중량부를 구비하는 분말 혼합물을 상기 액체 전해질 제조예에서 얻어진 액체 전해질에 단량체 분말 : 액체 전해질의 중량비율이 20:80이 되도록 넣었다. 그런 다음 Thinky Mixer를 통해 2000rpm에서 15분간 혼합하여 분말을 액체 전해질에 용해시켜 단량체-전해질 용액을 얻고, 이를 드라이룸에 보관했다.

[0105] 단량체-전해질 용액 제조예 2

[0106] 분말 혼합물을 상기 액체 전해질 제조예에서 얻어진 액체 전해질에 단량체 분말 : 액체 전해질의 중량비율이 10:90이 되도록 넣은 것을 제외하고는 단량체-전해질 용액 제조예 1과 동일한 방법으로 단량체-전해질 용액을 제조하였다.

[0108] 단량체-전해질 용액 제조예 3

[0109] 분말 혼합물을 상기 액체 전해질 제조예에서 얻어진 액체 전해질에 단량체 분말 : 액체 전해질의 중량비율이 5:95가 되도록 넣은 것을 제외하고는 단량체-전해질 용액 제조예 1과 동일한 방법으로 단량체-전해질 용액을 제조하였다.

[0111] 단량체-전해질 용액 제조예 4

[0112] 라디칼 중합개시제인 과황산칼륨 분말을 사용하지 않은 것을 제외하고는 단량체-전해질 용액 제조예 3과 동일한 방법으로 단량체-전해질 용액을 제조하였다.

[0114] 전지 제조예들 1 내지 9

[0115] 하기 표에 표시된 바와 같은 제조예에서 얻어진 양극과 음극, 그리고 이들 사이에 섬유 유리 지지체를 배치시켜 전지를 형성한 후, 하기 표에 표시된 바와 같은 제조예에서 얻어진 단량체-전해질 용액을 상기 섬유 유리 지지체가 완전히 젖을 때까지 붓고, 실온에서 전지 내의 단량체-전해질 용액을 12시간 동안 숙성시켰다. 이 후, 전지를 하기 표에 표시된 바와 같은 조건에서 가열하여 단량체-전해질 용액 내 단량체를 공중합시켰다. 공중합 공정 후 전지는 추가로 48시간 동안 에이징되었다. 이에 의해, 인시츄(in-situ) 중합 하이드로겔 전해질을 갖춘 전지를 제조하였다.

[0116] 전지 제조예 10

[0117] 12시간 동안 숙성된 전지를 가열하여 단량체-전해질 용액 내 단량체를 공중합하는 대신, 전지를 1.5-2.8 V의 전압 범위에서 1C 즉, 148 mA g^{-1} 로 충전시켜 단량체-전해질 용액 내 단량체를 공중합시켰다. 이에 의해, 인시츄(in-situ) 중합 하이드로겔 전해질을 갖춘 전지를 제조하였다.

[0119] 전지 제조예들 11 내지 16

[0120] 작동전극인 티타늄 전극과 상대전극인 알루미늄 전극, 그리고 이들 사이에 섬유 유리 지지체를 배치시켜 전지(스웨즈락 셀, Swagelok cell)를 형성한 후, 단량체-전해질 용액 제조예 3에서 얻어진 단량체-전해질 용액을 상기 섬유 유리 지지체가 완전히 젖을 때까지 붓고, 실온에서 전지 내의 단량체-전해질 용액을 12시간 동안 숙성시켰다. 이 후, 전지를 하기 표에 표시된 바와 같은 조건에서 가열하여 단량체-전해질 용액 내 단량체를 공중합시켰다.

[0122] 전지 제조예들 17 내지 19

[0123] 1 mm의 간격을 갖는 스테인레스 스틸 전극들 사이에 단량체-전해질 용액 제조예 3에서 얻어진 단량체-전해질 용액을 채우고, 실온에서 전지 내의 단량체-전해질 용액을 12시간 동안 숙성시켰다. 이 후, 전지를 하기 표에 표시된 바와 같은 조건에서 가열하여 단량체-전해질 용액 내 단량체를 공중합시켜 전지(스웨즈락 셀)를 형성하였다.

[0125] 전지 비교예 1

[0126] 하기 표에 표시된 바와 같은 제조예에서 얻어진 양극과 음극, 그리고 이들 사이에 섬유 유리 지지체를 배치시켜 전지를 형성한 후, 상기 액체 전해질 제조예에서 얻어진 액체 전해질을 상기 섬유 유리 지지체가 완전히 젖을 때까지 붓고, 실온에서 전지 내의 액체 전해질이 양극, 음극, 섬유 유리 지지체에 스며들도록 12시간 동안 숙성시켰다. 이에 의해, 액체 전해질을 갖춘 전지를 제조하였다.

[0128] 전지 비교예 2

[0129] 작동전극인 티타늄 전극과 상대전극인 알루미늄 전극, 그리고 이들 사이에 섬유 유리 지지체를 배치시켜 전지(스웨즈락 셀, Swagelok cell)를 형성한 후, 상기 액체 전해질 제조예에서 얻어진 액체 전해질을 상기 섬유 유리 지지체가 완전히 젖을 때까지 부었다.

[0131] 전지 비교예 3

[0132] 1 mm의 간격을 갖는 스테인레스 스틸 전극들 사이에 상기 액체 전해질 제조예에서 얻어진 액체 전해질을 채워 전지(스웨즈락 셀)를 형성하였다.

표 1

[0134]	양극	음극	단량체-전해질 용액	공중합 조건
전지 제조예 1	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 1 (단량체 분말:액체 전해질= 20:80 (w:w))	80℃, 5시간
전지 제조예 2	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 2 (단량체 분말:액체 전해질= 10:90 (w:w))	80℃, 5시간
전지 제조예 3	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 5시간
전지 제조예 4	양극 제조예 1	음극 제조예 1	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 5시간
전지 제조예 5	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 2시간

전지 제조예 6	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 8시간
전지 제조예 7	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 5시간
전지 제조예 8	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 2시간
전지 제조예 9	양극 제조예 2	음극 제조예 2	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 8시간
전지 제조예 10	양극 제조예 1	음극 제조예 1	단량체 전해질 용액 제조예 4 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w), W/O 라디칼 중합개시제)	1.5-2.8V, 148mA g ⁻¹ 로 충전
전지 제조예 11	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 5시간
전지 제조예 12	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 2시간
전지 제조예 13	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 8시간
전지 제조예 14	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 5시간
전지 제조예 15	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 2시간
전지 제조예 16	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 8시간
전지 제조예 17	스테인레스 스틸 전극	스테인레스 스틸 전극	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 5시간
전지 제조예 18	스테인레스 스틸 전극	스테인레스 스틸 전극	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	80℃, 8시간
전지 제조예 19	스테인레스 스틸 전극	스테인레스 스틸 전극	단량체 전해질 용액 제조예 3 (단량체 분말:액체 전해질= 5:95 (w:w))	60℃, 8시간
전지 비교예 1	양극 제조예 2	음극 제조예 2	액체 전해질	-
전지 비교예 2	티타늄 전극 (작동 전극)	알루미늄 전극 (상대 전극)	액체 전해질	-
전지 비교예 3	스테인레스 스틸 전극	스테인레스 스틸 전극	액체 전해질	-

[0136] 도 3은 전지 제조예들 1 내지 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO/LMO 전지의 충방전 그래프이다. 여기서, 전압 범위 1.5 V - 2.8 V에서 1C로 충방전을 수행하였고, 음극용량/양극용량(N/P) 비율은 0.9였으며, x축의 용량은 양극 활물질의 중량을 기준으로 계산하였다.

[0137] 도 3을 참조하면, 하이드로겔 전해질 내 단량체 함량이 5 wt% (전지 제조예 3; 액체 전해질 100 중량부에 대해 단량체 분말은 5.26 중량부), 10 wt% (전지 제조예 2, 액체 전해질 100 중량부에 대해 단량체 분말은 11.11 중량부), 및 20 wt% (전지 제조예 1, 액체 전해질 100 중량부에 대해 단량체 분말은 25 중량부)로 서로 다른 전지

들 중 하이드로겔 전해질 내 5wt %의 단량체 함량을 갖는 전지 제조예 3에 따른 전지가 가장 높은 용량을 나타내었다.

[0139] 도 4는 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지를 1.5 V - 2.8 V의 전압범위에서 1C, 5C, 및 10C의 율속으로 충방전을 수행하였을 때 충방전 그래프이다.

[0140] 도 4를 참조하면, 1C와 5C에서 충방전된 전지는 약 120mAhg⁻¹의 비슷한 용량을 나타내지만, 10C에서 충방전된 전지는 80mAhg⁻¹의 용량을 나타내었다.

[0142] 도 5 및 도 6은 각각 전지 제조예 4 및 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 충방전 그래프들이다. 여기서, 전압 범위 1.5 V - 2.8 V에서 1C로 충방전을 수행하였고, 음극용량/양극용량(N/P) 비율은 0.9였으며, x축의 용량은 양극 활물질의 중량을 기준으로 계산하였다.

[0143] 도 5 및 도 6을 참조하면, 양극 제조예 1 및 음극 제조예 1에 따라 유기 용매 내에 녹는 유기계 바인더인 PVDF를 사용하여 각각 제조된 양극과 음극을 포함하는 전지(전지 제조예 4) 대비 양극 제조예 2 및 음극 제조예 2에 따라 탈이온수 내에 녹는 수계 바인더인 SBR-CMC를 사용하여 각각 제조된 양극과 음극을 포함하는 전지(전지 제조예 3)는 더 높은 용량을 나타내었다.

[0145] 도 7은 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 정전류 사이클링 성능(Galvanostatic cycling performance)을 나타낸 그래프이다. 여기서, 전압 범위 1.5 V - 2.8 V에서 1C와 5C로 충방전을 수행하였고, 음극용량/양극용량(N/P) 비율은 0.95였으며, y축의 용량은 양극 활물질의 중량을 기준으로 계산하였다.

[0146] 도 7을 참조하면, 전지 제조예 3에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지는 16 번째 사이클까지 용량 저하가 비교적 나타나지 않는 우수한 수명특성을 나타내었다.

[0148] 도 8은 전지 제조예들 11 내지 13 그리고 전지 비교예 2에 따른 전지의 선형 주사 전류전압 곡선(linear sweep voltammogram)을 나타내고, 도 9는 전지 제조예들 14 내지 16 그리고 전지 비교예 2에 따른 전지의 선형 주사 전류전압 곡선을 나타낸다.

[0149] 도 8 및 도 9를 참고하면, 하이드로겔 전해질을 갖는 전지 제조예들 11 -16에 따른 전지는 액체 전해질을 갖는 전지 비교예 2에 따른 전지 대비 큰 전기화학안정창(Electrochemical Stability Window, ESW)를 나타내었다. 이에 더하여, 80℃에서 8시간 동안 공중합된 하이드로겔 전해질을 갖는 전지 제조예 13에 따른 전지가 가장 넓은 ESW를 나타내었고, 80℃에서 5시간 동안 공중합된 하이드로겔 전해질을 갖는 전지 제조예 11에 따른 전지 또한 이와 유사한 넓은 ESW를 나타내었다.

[0151] 하기 표 2는 전지 제조예들 17-19, 그리고 전지 비교예 3에서 얻어진 전지들에 대한 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 시험결과를 나타낸다.

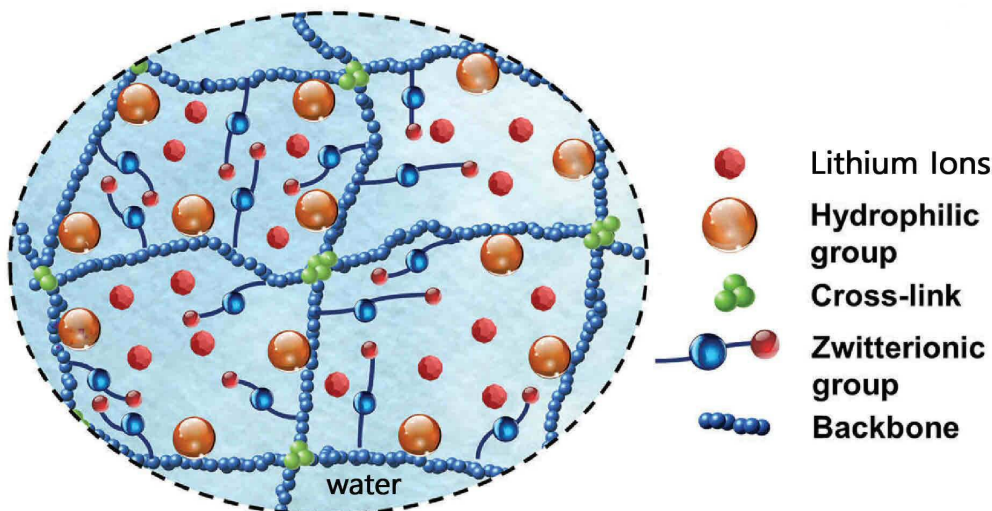
표 2

[0152]	전해질	이온 전도도 [mS · cm ⁻¹]
전지 제조예 19	하이드로겔 @ 60℃, 8시간 공중합	0.660
전지 제조예 18	하이드로겔 @ 80℃, 8시간 공중합	0.02262
전지 제조예 17	하이드로겔 @ 80℃, 5시간 공중합	0.2283
전지 비교예 3	액체	7.9

- [0153] 상기 표 2를 참고하면, 공중합 온도가 높아지고 공중합 시간이 길어질수록 이온 전도도는 낮게 나타났다. 한편, 80℃에서 5시간 동안 공중합된 하이드로겔 전해질을 갖는 전지 제조예 17에 따른 전지는 $0.2283 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 비교적 우수한 이온전도도를 나타내었다.
- [0155] 도 10은 전지 비교예 2에 따른 전지의 에이징 전(fresh)과 7일 동안 에이징한 후(aged) 선형 주사 전류전압 곡선을 나타내고, 도 11은 전지 제조예 11에 따른 전지의 에이징 전(fresh)과 7일 동안 에이징한 후(aged) 선형 주사 전류전압 곡선을 나타낸다.
- [0156] 도 10 및 도 11을 참고하면, 하이드로겔 전해질은 에이징 전과 에이징 후의 ESW의 차이가 크지 않아 에이징에 대해 높은 안정성을 보이는 반면, 액체 전해질의 에이징 전 대비 에이징 후의 ESW는 3.6V에서 3.1V로 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, 하이드로겔 전해질은 액체 전해질에 비해 보관 기간을 더 길게 할 수 있다. 전해질 내에 함유된 리튬염은 불소를 함유하므로 용매인 물과 반응하여 에이징 과정에서 HF를 발생시켜 액체 전해질의 ESW를 감소시키는 것으로 추정되었다. 그러나, 하이드로겔 전해질은 에이징 과정에서도 ESW의 감소가 크지 않은데, 이는 가교된 고분자 네트워크에 측쇄(pendant)로 포함된 쥘비터이온성 작용기가 발생된 HF를 정전기적 인력에 의해 포식(scavenging)할 수 있기 때문인 것으로 추정되었다.
- [0158] 도 12는 전지 제조예 10에 따른 하이드로겔 전해질을 갖춘 LTO//LMO 전지의 충방전 그래프이다. 여기서, 전압 범위 1.5 V - 2.8 V에서 1C로 충방전을 수행하였고, 음극용량/양극용량(N/P) 비율은 0.95였으며, x축의 용량은 양극 활물질의 중량을 기준으로 계산하였다.
- [0159] 도 5와 도 12를 동시에 참고하면, 열에 의한 라디칼 중합을 실시한 전지 제조예 4의 전지(도 5) 대비 전기중합을 실시한 전지 제조예 10의 전지(도 12)는 첫 번째 사이클 용량이 다소 우수한 것을 볼 때 전기중합은 하이드로겔 전해질 전지를 제조하기 위한 실행 가능한 방법이 될 수 있음을 알 수 있다.
- [0161] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

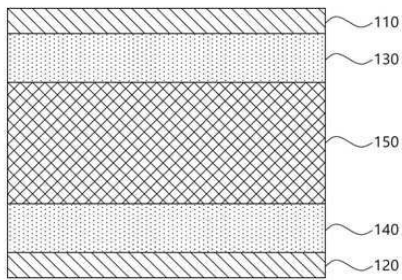
도면

도면1

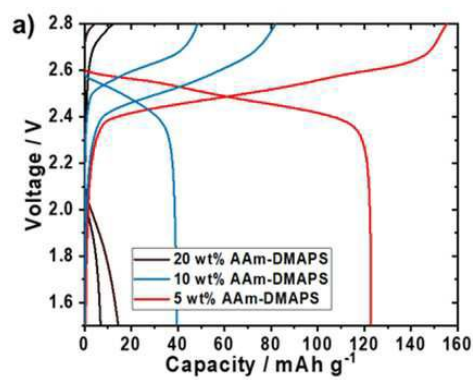


도면2

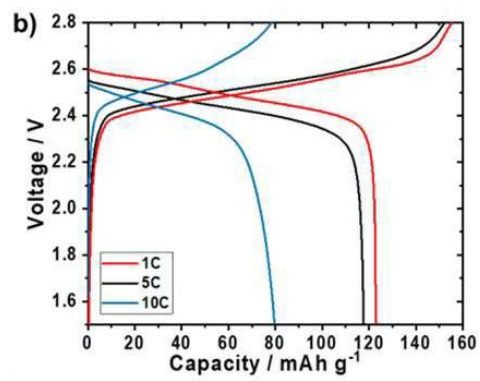
100



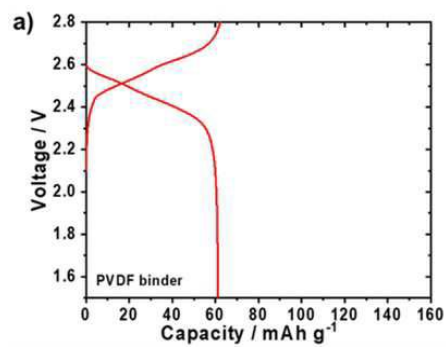
도면3



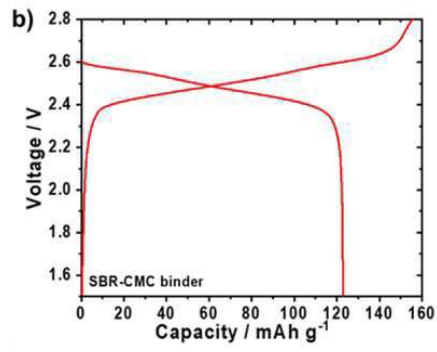
도면4



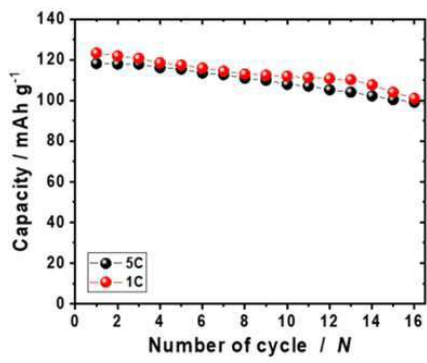
도면5



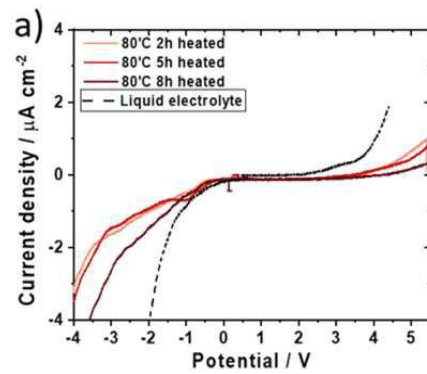
도면6



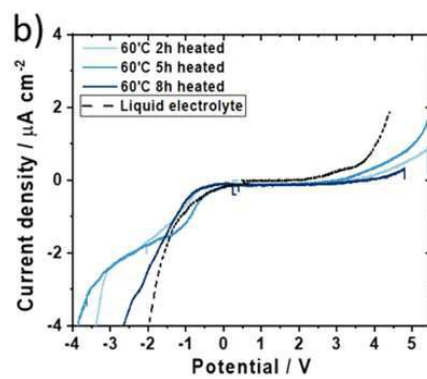
도면7



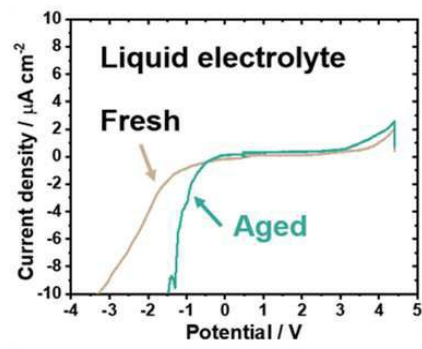
도면8



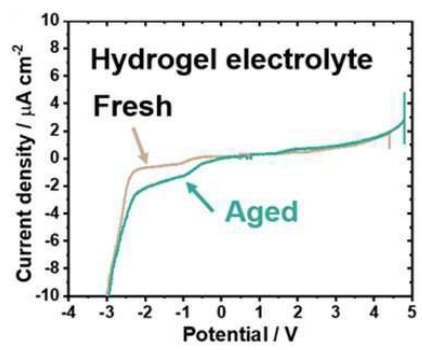
도면9



도면10



도면11



도면12

