



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0122525
(43) 공개일자 2016년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01G 11/22 (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01G 11/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0052539
(22) 출원일자 2015년04월14일
심사청구일자 2015년04월14일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
부산 해운대구 세실로 174, 109동 1602호 (좌동, 삼성아파트)
김세희
강원 횡성군 횡성읍 북천서로19번길 27, 3동 702호 (태우아파트)
최근호
강원 강릉시 연곡면 해안로 1423
(74) 대리인
유미특허법인

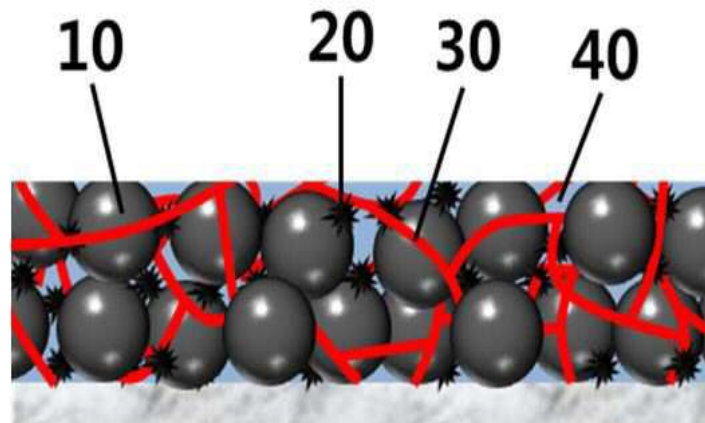
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 복합 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학 소자

(57) 요약

복합 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학 소자에 관한 것으로, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 복합 전극 활물질층;을 포함하고, 상기 복합 전극 활물질층은, 전극 활물질; 도전재; 가교 고분자 매트릭스; 및 액체 전해질;을 포함하는 것인, 복합 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

H01M 4/668 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711002062

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발

연구과제명 미세기공구조 제어를 통한 고효율 리튬이차전지용 고안전성/고성능 복합분리막

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.30~2014.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

집전체; 및
 상기 집전체 위에 위치하는 복합 전극 활물질층;을 포함하고,
 상기 복합 전극 활물질층은,
 전극 활물질;
 도전재;
 가교 고분자 매트릭스; 및
 액체 전해질;을 포함하는 것인,
 복합 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 액체 전해질은,
 상기 가교 고분자 매트릭스 내에 위치하는 것인,
 복합 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 액체 전해질은,
 해리 가능한 염; 및
 유기 용매;를 포함하는 것인,
 복합 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 해리 가능한 염은,
 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인,
 복합 전극.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 해리 가능한 염의 상기 유기 용매에 대한 농도는,
0.1 내지 5.0 M인,
복합 전극.

청구항 6

제3항에 있어서,
상기 유기 용매는,
카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인,
복합 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 가교 고분자 매트릭스는,
가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하는,
복합 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 가교 가능한 모노머는,
아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인,
복합 전극.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 가교 가능한 모노머는,
폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인,
복합 전극.

청구항 10

제7항에 있어서,

가교 고분자 매트릭스는,
상기 그물 구조 내 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는,
복합 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 선형 고분자는,
폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인,
복합 전극.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 가교 고분자 매트릭스 내 선형 고분자의 함량은,
상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 1 내지 90 중량%로 포함되는 것인,
복합 전극.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 복합 전극 활물질층은,
상기 복합 전극 활물질층 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 고분자 매트릭스는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질은 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 도전제는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되는 것인,
복합 전극.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 전극 활물질은,
리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인,
복합 전극.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 전극 활물질의 평균 직경은,
0.001 내지 50 μm 인,
복합 전극.

청구항 16

제1항에서,
상기 도전재는,
천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 탄소나노튜브 및 탄소 섬유를 포함하
는 탄소계 물질 군; 구리, 니켈, 알루미늄, 및 은을 포함하는 금속계 물질 군; 폴리페닐렌 유도체를 포함하는
도전성 폴리머 군; 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는,
복합 전극.

청구항 17

제1항에 있어서,
상기 도전재의 평균 직경은,
0.001 내지 100 μm 인,
복합 전극.

청구항 18

제1항에 있어서,
상기 복합 전극 활물질층의 두께는,
0.01 내지 500 μm 인,
복합 전극.

청구항 19

제18항에 있어서,
상기 복합 전극의 두께는,
0.01 내지 1000 μm 인,
복합 전극.

청구항 20

제1항에 있어서,
상기 집전체는,
전도성 고분자, 이들의 유도체, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인,

복합 전극.

청구항 21

가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 및 액체 전해질을 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계;
 상기 전극 혼합물을 집전체 위에 도포하는 단계; 및
 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여, 복합 전극으로 수득하는 단계;를 포함하고,
 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여, 복합 전극으로 수득하는 단계;에서,
 상기 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 그물 구조의 가교 고분자 매트릭스가 형성되고,
 상기 집전체 위에, 상기 가교 고분자 매트릭스, 상기 전극 활물질, 상기 도전재, 및 상기 액체 전해질을 포함하는 복합 활물질층이 형성되는 것인,
 복합 전극의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,
 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 및 액체 전해질을 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계;는,
 상기 전극 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 가능한 모노머는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질은 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 도전재는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되도록 제조하는 것인,
 복합 전극의 제조 방법.

청구항 23

제21항에 있어서,
 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 및 액체 전해질을 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계;에서,
 상기 전극 혼합물의 점도는,
 전단율 1sec^{-1} 에서 1 내지 10,000 poise인,
 복합 전극의 제조 방법.

청구항 24

양극;
 음극;
 세퍼레이터; 및
 전해질;을 포함하며,
 상기 양극 또는 상기 음극 중 적어도 하나는, 제1항 내지 제20항 중에서 선택되는 어느 하나의 복합 전극인,
 전기화학 소자.

청구항 25

제24항에 있어서,
상기 전기화학 소자는,
리튬 이차 전지, 슈퍼 커패시터, 또는 염료 감응형 태양 전지인,
전기화학 소자.

청구항 26

제24항에 있어서,
상기 전기화학 소자는,
플렉서블(flexible)한 것인,
전기화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 및 변환 기술에 대한 중요성이 높아지면서, 다양한 종류의 전기화학 소자가 주목 받고 있다.

[0003] 그 중에서도, 충방전이 가능한 리튬 이온 이차 전지를 몰-업 디스플레이, 입을 수 있는 형태 등으로 구현하기 위한 연구에 관심이 이어지고 있다.

[0004] 위와 같은 형태를 구현하기 위해서는, 기계적 물성 및 안정성이 우수하며, 유연한 소재를 포함하는 전극의 개발이 선행되어야 하나, 이러한 전극에 대한 연구는 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명자들은 앞서 지적된 문제를 해결하기 위한 복합 전극을 개발하였다. 그 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0006] 본 발명의 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 복합 전극 활물질층;을 포함하고, 상기 복합 전극 활물질층은, 전극 활물질; 도전재; 가교 고분자 매트릭스; 및 액체 전해질;을 포함하는 것인, 복합 전극을 제공할 수 있다.

[0007] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 광가교를 통한 상기 복합 전극의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 복합 전극 중 어느 하나를 포함하는 전기화학 소자를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 복합 전극 활물질층;을 포함하고, 상기 복

합 전극 활물질층은 전극 활물질; 도전재; 가교 고분자 매트릭스; 및 액체 전해질;을 포함하는 것인, 복합 전극을 제공한다.

- [0010] 상기 액체 전해질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0011] 상기 액체 전해질은, 상기 가교 고분자 매트릭스 내에 위치하는 것일 수 있다.
- [0012] 구체적으로, 상기 액체 전해질은, 해리 가능한 염; 및 유기 용매;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 이때, 상기 해리 가능한 염은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 해리 가능한 염의 상기 유기 용매에 대한 농도는, 0.1 내지 5.0 M일 수 있다.
- [0015] 상기 유기 용매는, 카보네이트(carbonate)계 용매, 니트릴(nitrile)계 용매, 에스터(ester)계 용매, 에터(ether)계 용매, 글림(glyme)계 용매, 케톤(ketone)계 용매, 알코올(alcohol)계 용매, 비양성자성 용매(ionic liquid), 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0016] 상기 가교 고분자 매트릭스에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0017] 상기 가교 고분자 매트릭스는, 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 가교 가능한 모노머는, 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0019] 예를 들면, 상기 가교 가능한 모노머는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0020] 한편, 가교 고분자 매트릭스는, 상기 그물 구조 내 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [0021] 이 경우, 상기 선형 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0022] 상기 가교 고분자 매트릭스 내 선형 고분자의 함량은, 상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 1 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 복합 전극 활물질층의 경우, 상기 복합 전극 활물질층 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 고분자 매트릭스는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질은 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 도전재는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 가교 고분자 매트릭스 외, 상기 복합 전극 활물질층에 포함된 각 성분 에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0025] 상기 전극 활물질은, 리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0026] 이와 독립적으로, 상기 전극 활물질의 평균 직경은, 0.001 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0027] 상기 도전재는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 텐카 블랙, 탄소나노튜브 및 탄

소 섬유를 포함하는 탄소계 물질 군; 구리, 니켈, 알루미늄, 및 은을 포함하는 금속계 물질 군; 폴리페닐렌 유도체를 포함하는 도전성 폴리머 군; 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 이와 독립적으로, 상기 도전재의 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm 일 수 있다.

[0029] 상기 복합 전극 활물질층의 두께는, 0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다.

[0030] 이와 독립적으로, 상기 복합 전극의 두께는, 0.02 μm 내지 1000 μm 일 수 있다.

[0031] 상기 집전체는, 전도성 고분자, 이들의 유도체, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 및 액체 전해질을 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전극 혼합물을 집전체 위에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여, 복합 전극으로 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여, 복합 전극으로 수득하는 단계;에서, 상기 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 그물 구조의 가교 고분자 매트릭스가 형성되고, 상기 집전체 위에, 상기 가교 고분자 매트릭스, 상기 전극 활물질, 상기 도전재, 및 상기 액체 전해질을 포함하는 복합 활물질층이 형성되는 것인, 복합 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0033] 구체적으로, 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 및 액체 전해질을 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 전극 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 가능한 모노머는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질은 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 도전재는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되도록 제조하는 것일 수 있다.

[0034] 이와 독립적으로, 상기 전극 혼합물의 점도는, 전단율 1sec⁻¹에서 1 내지 10,000 poise일 수 있다.

[0035] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 세퍼레이터; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극 또는 상기 음극 중 적어도 하나는, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극인, 전기화학 소자를 제공한다.

[0036] 구체적으로, 상기 전기화학 소자는, 리튬 이차 전지, 수퍼 커패시터, 또는 염료 감응형 태양 전지일 수 있다.

[0037] 이와 독립적으로, 상기 전기화학 소자는, 플렉서블(flexible)한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전극은, 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 유연한 소재를 포함함으로써, 그 형태를 변형시키더라도 안전성을 확보할 수 있으며, 이로 인해 다양한 디자인으로 구현 가능하다.

[0039] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 복합 전극의 제조 방법은, 광가교 방식으로 수행되므로 용매의 건조 공정 없이 단순화된 제조 공정이며, 최종적으로 수득된 복합 전극은 상기 특징을 가지고 있다.

[0040] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 전기화학 소자는, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극을 포함함으로써, 용량, 율별 방전 특성 및 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라, 플렉서블(flexible) 소자로 구현될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 전극을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 복합 전극 혼합물의 외관 사진이다.

도 3은, 본 발명의 비교예 1에서 제조된 일반 전극 혼합물의 외관 사진이다.

- 도 4는, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 복합 전극 혼합물의 점도를 평가한 그래프이다.
- 도 5는, 본 발명의 비교예 1에서 제조된 일반 전극 혼합물의 점도를 평가한 그래프이다.
- 도 6는, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 복합 전극 혼합물의 점탄성을 평가한 그래프이다.
- 도 7은, 본 발명의 비교예 1에서 제조된 일반 전극 혼합물의 점탄성을 평가한 그래프이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 복합 전극의 유연성 확인을 위해 구부린 상태에서의 외관 사진이다.
- 도 9는, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 복합 전극의 전자현미경 사진이다.
- 도 10은, 본 발명의 실시예 2에 따른 복합 전극의 방전 용량 평가 및 쿨롱 효율을 평가한 그래프이다.
- 도 11은, 본 발명의 비교예 2에 따른 일반 전극의 방전 용량 평가 및 쿨롱 효율을 평가한 그래프이다.
- 도 12는, 본 발명의 실시예 2에 따른 복합 전극의 사이클 특성을 평가한 그래프이다.
- 도 13은, 본 발명의 비교예 2에 따른 일반 전극의 사이클 특성을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0043] 본 발명의 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 복합 전극 활물질층;을 포함하고, 상기 복합 전극 활물질층은 전극 활물질; 도전재; 가교 고분자 매트릭스; 및 액체 전해질;을 포함하는 것인, 복합 전극을 제공한다.
- [0044] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 복합 전극을 개략적으로 도시한 도 1을 참고하여 설명한다.
- [0045] 도 1을 참고하여 설명하면, 상기 복합 전극 활물질층에 포함된 가교 고분자 매트릭스(30)는 3차원의 그물 구조를 가지고 있으며, 이러한 그물 구조 내 전극 활물질(10) 및 도전재(20)가 균일하게 분포되어 있다. 또한, 액체 전해질(40)은 상기 고분자 매트릭스(30) 내 빈 공간을 채우고 있다.
- [0046] 상기 가교 고분자 매트릭스(30)는 가교된 고분자의 일종이므로, 우수한 기계적 물성을 보유할 수 있다. 이를 플렉서블 전지에 적용하였을 때, 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 전극 활물질(10) 및 상기 도전재(20)가 상기 가교 고분자 매트릭스(30)의 그물 구조 내 균일하게 분포되어 있으므로, 상기 전극 활물질(10)에 의해 용량이 발현될 수 있고, 상기 도전재에 의해 전자 전도성이 향상될 수 있다.
- [0048] 아울러, 상기 액체 전해질(40)은, 이온의 이동 경로를 제공할 수 있다. 또한, 인쇄(printing) 특성을 구현할 수 있어, 인쇄 공정을 통해 상기 집전체 위에 상기 복합 전극을 형성할 수 있다.
- [0049] 종합적으로, 상기 복합 전극 활물질층에 포함된 상기 가교 고분자 매트릭스(30)는 기계적 물성이 우수한 그물 구조를 가지고 있으며, 이러한 그물 구조 내 상기 전극 활물질(10), 상기 도전재(20), 및 상기 액체 전해질(40)이 균일하고 안정적으로 분포되어 있어 유연성을 발휘할 수 있으므로, 상기 복합 전극 활물질층을 포함하는 복합 전극은 그 형태를 변형시키더라도 안전성을 확보할 수 있으며, 상기 각 구성 물질에 의한 특성 또한 발현될 수 있는 것이다.
- [0050] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 복합 전극에 대해, 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0051] 우선, 상기 액체 전해질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0052] 앞서 도 1을 참고하여 설명한 바와 같이, 상기 액체 전해질은, 상기 가교 고분자 매트릭스 내에 위치하는 것일 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 액체 전해질은, 해리 가능한 염; 및 유기 용매;를 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로,

상기 액체 전해질은, 상기 해리 가능한 염이 상기 유기 용매에 용해된 형태일 수 있다.

- [0054] 이때, 상기 해리 가능한 염은, 상기 유기 용매 내 해리될 수 있는 염(salt)이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 해리 가능한 염이 리튬염인 경우, 상기 유기 용매 내 해리되어 리튬 이온의 공급원으로 작용할 수 있고, 이를 포함하는 전기화학 소자의 양극 및 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있다.
- [0055] 구체적으로, 상기 해리 가능한 염이 리튬염인 경우, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이트)보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0056] 상기 해리 가능한 염의 상기 유기 용매에 대한 농도는, 0.1 내지 5.0 M일 수 있다. 이 경우, 상기 해리 가능한 염이 상기 유기 용매에 용해되어 리튬 이온의 효과적인 이동에 기여할 수 있으며, 상기 해리 가능한 염 및 상기 유기 용매를 포함하는 상기 액체 전해질은 적절한 이온 전도도 및 점도를 가질 수 있다.
- [0057] 다만, 5.0 M 를 초과하는 고농도로 상기 유기 용매에 상기 해리 가능한 염을 용해 및 해리시키기 어렵고, 이로 인해 상기 복합 전극의 이온 전도도가 감소할 수 있다.
- [0058] 이와 달리, 0.1 M 미만의 저농도로 상기 유기 용매에 상기 해리 가능한 염을 용해 및 해리시킬 경우, 이온 전도성인 상기 해리 가능한 염의 함량이 감소함에 따라 상기 복합 전극의 이온 전도도가 감소할 수 있다.
- [0059] 상기 유기 용매는, 전기화학 소자의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않지만, 고비점(high boiling point)을 나타내는 용매일 수 있다. 이 경우, 상기 고비점 유기 용매를 포함하는 액체 전해질 역시, 고비점 특성을 나타낼 수 있다.
- [0060] 예를 들면, 상기 유기 용매는, 카보네이트(carbonate)계 용매, 니트릴(nitrile)계 용매, 에스터(ester)계 용매, 에터(ether)계 용매, 글림(glyme) 용매, 케톤(ketone)계 용매, 알코올(alcohol)계 용매, 비양성자성 용매(ionic liquid), 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0061] 상기 카보네이트계(carbonate) 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 또한, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 감마-부틸로락톤(γ -butyrolactone) 등과 같은 환형의 카보네이트계 용매일 사용될 수도 있다.
- [0062] 상기 니트릴(Nitrile)계 용매로는 아세토니트릴(acetonitrile), 석시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 세바코니트릴(sebaconitrile) 등이 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 에스터(ester)계 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.
- [0064] 상기 에터(ether)계 용매로는 디부틸 에테르(dibutyl ether), 하이드로플루오로에터(hydrofluoroether), 다이메틸에터(dimethylether) 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤(ketone)계 용매로는 시클로헥사논(cyclohexanone) 등이 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 글림(glyme)계 용매로는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르(ethylene glycol dimethyl ether), 트라이 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether) 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 알코올(alcohol)계 용매로는 에틸알코올(ethyl alcohol), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 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, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

- [0067] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0068] 상기 가교 고분자 매트릭스에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0069] 상기 가교 고분자 매트릭스는, 서로 다른 가교 가능한 모노머가 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 이와 관련하여 후술하겠지만, 상기 가교 고분자 매트릭스는 특히 가교 가능한 모노머를 광가교시켜 제조될 수 있다. 이 경우 빠른 시간에 효율적으로 복합 전극을 제조할 수 있다.
- [0071] 이때, 상기 가교 가능한 모노머는, 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0072] 예를 들면, 상기 가교 가능한 모노머는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0073] 한편, 가교 고분자 매트릭스는, 상기 그물 구조 내 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [0074] 이 경우, 상기 복합 전극의 유연성이 향상될 수 있다. 이를 전기화학 소자에 도입할 경우, 굽힘 (bending) 등의 응력에 강한 저항성을 보이는 한편, 성능의 저하는 효과적으로 방지될 수 있다. 이러한 특성으로부터, 상기 복합 전극을 다양한 형태의 플렉서블 전지에 적용할 수 있는 가능성을 기대할 수 있다.
- [0075] 이를 위해, 상기 선형 고분자는, 상기 가교 가능한 모노머와 쉽게 혼합되면서도, 상기 액체 전해질을 함유할 수 있는 능력이 큰 고분자 중에서 선택되는 것일 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 선형 고분자의 함량은, 상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 1 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 상기 가교 고분자 매트릭스 내 선형 고분자의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지함과 동시에 유연성이 향상될 수 있다.
- [0077] 그러나, 상기 선형 고분자의 함량이 1 중량% 미만일 경우, 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조가 불안정하게 형성되어 유연성 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [0078] 이와 달리, 상기 선형 고분자의 함량이 90 중량%를 초과할 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스의 함량이 상대적으로 감소하여 상기 기계적 강도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0079] 보다 구체적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 선형 고분자의 함량은, 상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 1 내지 80 중량%, 1 내지 70 중량%, 1 내지 60 중량%, 1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 또는 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0080] 한편, 상기 전극 활물질은 상기 복합 전극 활물질층 전체 100 중량%에 대해, 1 내지 95 중량%, 예컨대 5 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 또한, 상기 도전제는 상기 복합 전극 활물질층 전체 100 중량%에 대해, 1 내지 90 중량%, 예컨대 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 전극 활물질 및 상기 도전제가 상기 각 범위로 포함될 경우, 우수한 분산도를 가져 제조 과정의 용이성을 도모할 수 있다.
- [0081] 상기 가교 고분자 매트릭스의 경우, 상기 복합 전극 활물질층 전체 100 중량%에 대해, 구체적으로 1 내지 80 중량%, 예컨대 1 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 상기 가교 고분자 매트릭스가 상기 범위로 포함될 경우, 전기화학 소자의 성능과 제조 과정의 용이성이 도모될 수 있다.

- [0082] 한편, "상기 액체 전해질(즉, 상기 해리 가능한 염 및 상기 유기 용매를 포함하는 액체 전해질) 및 상기 가교 고분자 매트릭스": "상기 전극 활물질 및 상기 도전재"로 표시되는 중량비는, 예컨대 5:95 내지 95:5의 범위를 만족할 수 있다. 만약 "상기 액체 전해질 및 상기 가교 고분자 매트릭스"의 함량이 상기 범위보다 적다면, 분산이 까다로워, 균일한 전극 혼합물을 얻을 수 없다. 또한, "상기 전극 활물질 및 상기 도전재"의 함량이 상기 범위보다 많게 되면 낮은 점도로 인해 인쇄(printing)가 가능한 수준의 전극 혼합물을 형성하지 못하게 된다.
- [0083] 종합적으로, 상기 복합 전극 활물질층 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 고분자 매트릭스는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질은 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 도전재는 1 내지 95 중량% 포함되고, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0084] 상기 각 함량 범위를 만족하는 경우, 상기 복합 전극 활물질층 내 각 물질이 안정적으로 분포되어 기계적 물성 및 유연성을 나타내면서도, 상기 각 구성 물질에 의한 특성 또한 발현될 수 있는 것이다.
- [0085] 상기 가교 고분자 매트릭스 외, 상기 복합 전극 활물질층에 포함된 각 성분 에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0086] 상기 전극 활물질은, 일반적으로 사용되고 있는 전극 활물질이라면 특별히 한정되는 않는다. 예를 들면, 리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0087] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.
- [0089] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 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, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0090] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0091] 물론 상기 전극 활물질 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.
- [0092] 이와 독립적으로, 상기 전극 활물질의 평균 직경은, 0.001 내지 50 μm 일 수 있다. 상기 전극 활물질의 평균 직경이 상기 범위 내일 경우, 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조 과정의 용이성을 도모할 수 있다.
- [0093] 상기 도전재는, 상기 복합 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 이를 포함하는 전지에 있어서 화학 변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 제공하는 재료라면 특별히 한정되지는 않는다. 예컨대, 천연 흑연, 인

조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 탄소나노튜브 및 탄소 섬유를 포함하는 탄소계 물질 군; 구리, 니켈, 알루미늄, 및 은을 포함하는 금속계 물질 군; 폴리페닐렌 유도체를 포함하는 도전성 폴리머 군; 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0094] 이와 독립적으로, 상기 도전재의 평균 직경은, 0.001 내지 100 μm 일 수 있다. 이 경우, 우수한 분산도를 가져 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조 과정의 용이성을 도모할 수 있다.

[0095] 상기 복합 전극 활물질층은, 선택적으로 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0096] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0097] 상기 복합 전극 활물질층의 두께는, 0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다.

[0098] 이와 독립적으로, 상기 복합 전극의 두께는, 0.02 μm 내지 1000 μm , 구체적으로는 2 μm 내지 150 μm 일 수 있다.

[0099] 상기 복합 전극 활물질층, 상기 복합 전극의 두께가 상기 각 범위를 만족할 경우, 전기화학 소자의 성능을 향상시키면서도 제조 과정의 용이성을 도모할 수 있다.

[0100] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0101] 이와 독립적으로, 상기 집전체는 표면에 패턴이 형성된 것일 수 있다. 이 경우 상기 집전체는 플렉서블(flexible)한 특성을 가질 수 있다.

[0102] 상기 복합 전극은, 음극 또는 양극 중 어떠한 전극으로도 적용될 수 있다.

[0103] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 해리 가능한 염, 및 유기 용매를 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전극 혼합물을 집전체 위에 도포하는 단계; 및 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여, 복합 전극으로 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여, 복합 전극으로 수득하는 단계;에서, 상기 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 그물 구조의 가교 고분자 매트릭스가 형성되고, 상기 집전체 위에, 상기 가교 고분자 매트릭스, 상기 전극 활물질, 상기 도전재, 상기 해리 가능한 염, 및 상기 유기 용매를 포함하는 복합 활물질층이 형성되는 것인, 복합 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0104] 구체적으로, 상기 서로 다른 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 상기 가교 고분자 매트릭스가 형성되는 것, 및 상기 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내 상기 전극 활물질, 상기 도전재, 상기 해리 가능한 염, 및 상기 유기 용매가 균일하게 분포되어 상기 복합 활물질층을 형성하는 것은 모두 하나의 광가교 공정에 의해 이루어지며, 상기 용매의 증발 공정은 불필요한 것이다.

[0105] 즉, 상기 집전체 위에 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하는 하나의 광가교 공정에 의해, 에너지 소비를 최소화하면서도 빠른 시간에 복합 전극을 제조할 수 있어 효율적이며, 상기 복합 전극은 전술한 특성을 지닐 수 있다.

[0106] 이하, 상기 복합 전극의 특성은 전술한 바와 같아 생략하고, 상기 각 단계에 관하여 구체적으로 설명한다.

[0107] 우선, 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 해리 가능한 염, 및 유기 용매를 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 전극 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 가능한 모노머는 1 내지 95 중량(구체적으로 1 내지 80 중량%, 예컨대 1 내지 30중량%)로 포함되고, 상기 전극 활물질은 1 내지 95 중량%(예컨대 5 내

지 90 중량%) 포함되고, 상기 도전재는 1 내지 95 중량%(%, 예컨대 1 내지 10 중량%) 포함되고, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되도록 제조하는 것일 수 있다.

[0108] 이처럼 상기 전극 혼합물의 조성을 조절하는 것은 용이하며, 이들의 최적화를 통하여 높은 이온 전도도의 확보가 가능하다. 또한, 상기 각 함량을 만족하는 전극 혼합물을 상기 집전체 위에 도포한 뒤 자외선을 조사하면, 상기 전극 혼합물은 상기 복합 활물질층으로 형성될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 전극 혼합물의 조성은 전술한 복합 활물질층의 조성과 대응되므로, 자세한 설명은 생략한다.

[0109] 한편, 상기 전극 혼합물은 선형 고분자를 더 포함하도록 제조할 수 있다. 이를 사용하여 형성되는 가교 고분자 매트릭스는, 전술한 바와 같이 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조일 수 있다.

[0110] 구체적으로, 상기 전극 혼합물이 상기 선형 고분자를 더 포함하도록 제조되는 경우, 상기 가교 가능한 모노머 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 선형 고분자는 1 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 이러한 한정의 이유는, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 선형 고분자의 함량을 한정하는 것과 동일하다.

[0111] 이와 독립적으로, 상기 전극 혼합물의 점도는, 전단을 1sec^{-1} 에서 1 내지 10,000 poise일 수 있다. 상기 전극 혼합물이 상기 점도 범위를 가질 경우, 인쇄(printing) 공정에 적용할 수 있어, 제조 공정이 단순화되고 디자인의 다양성을 구현할 수 있다.

[0112] 상기 전극 혼합물을 제조하는 단계; 이후에, 상기 전극 혼합물을 분산시키는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 분산 방법으로는, 상기 전극 혼합물 내 각 물질을 균일하게 혼합시킬 수 있는 방법이 선택될 수 있다. 예를 들면, 볼 밀링(Ball milling), 초음파 처리(sonication) 등의 방법에 의해 상기 전극 혼합물을 분산시킬 수 있다.

[0113] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 설퍼레이터; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극 또는 상기 음극 중 적어도 하나는, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극인, 전기화학 소자를 제공한다.

[0114] 이는, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극을 포함함으로써, 용량, 율별 방전 특성 및 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라, 플렉서블(flexible) 소자로 구현될 수 있는 전기화학 소자에 해당된다.

[0115] 구체적으로, 상기 전기화학 소자는, 리튬 이차 전지, 슈퍼 커패시터, 또는 염료 감응형 태양 전지일 수 있다. 이하에서는, 상기 전기화학 소자가 리튬 이차 전지인 경우에 대해, 상기 복합 전극 이외의 특성을 설명한다.

[0116] 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 설퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.

[0117] 우선, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극일 수 있다. 상기 복합 전극에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.

[0118] 이와 달리, 상기 음극이 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극이 아닌 경우, 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

[0119] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0120] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0121] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

- [0122] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0123] 또한, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 덴카블랙, 탄소나노튜브 및 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0124] 이와 더불어, 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0125] 한편, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함하며, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극일 수 있다. 상기 복합 전극에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.
- [0126] 이와 달리, 상기 음극이 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극이 아닌 경우, 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0127] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4
- [0128] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0129] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 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 내용으로 자세한 설명은 생략

하기로 한다.

- [0130] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0131] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 텐카블랙, 탄소나노튜브 및 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0133] 또한, 상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0134] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0135] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0136] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0137] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0138] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0139] **실시예 1: 복합 전극의 제조**
- [0140] 본 발명의 일 구현예에 따라, 집전체 위에 전극 혼합물을 도포하고, 여기에 자외선을 조사하는 과정을 거쳐 복합 전극을 제조하였다. 그 구체적인 과정은 다음과 같다.
- [0141] **(1)전극 혼합물의 제조**
- [0142] 우선, 가교 고분자 매트릭스를 형성할 가교 가능한 모노머, 전극 활물질, 도전재, 및 액체 전해질을 혼합하여, 전극 혼합물을 제조하였다.
- [0143] 이때, 상기 전극 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 가능한 모노머는 9 중량%, 상기 전극 활물질은 38 중량%, 상기 도전재는 4 중량%, 상기 액체 전해질은 잔부로 포함되도록 제조하였다.
- [0144] 구체적으로, 상기 전극 활물질로는 평균 직경이 500 nm인 LiFePO_4 , 상기 도전재로는 평균 직경이 40 nm인 Super-P, 상기 가교 가능한 모노머로는 광가교 모노머의 일종인 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 상기 액체 전해질로는 환형 카보네이트계 유기 용매 (ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC) = 1/1 (v/v))에 해리 가능한 염인 LiPF_6 가 1몰 용해된 고비점(high boiling point) 액체 전해질을 사용하였다.
- [0145] 상기 고비점 액체 전해질에 상기 광가교 모노머를 투입하여 20분 동안 상온에서 교반하였으며, 그 중량비는

85:15(고비점 액체 전해질:광가교 모노머)가 되도록 하였다.

[0146] 이와 별도로, 상기 전극 활물질 및 상기 도전재를 혼합하였으며, 그 중량비는 90:10(전극 활물질:도전재)가 되도록 하였다.

[0147] 상기 고비점 액체 전해질 및 광가교 모노머의 혼합 용액에, 상기 전극 활물질 및 도전재의 혼합물을 투입한 다음, 볼-밀링(ball-milling) 방법으로 5분간 분산시켰다. 이때, "전극 활물질 및 도전재의 혼합물": "고비점 액체 전해질 및 광가교 모노머"의 중량비는 1:1.4가 되도록 하였다. 상기 볼-밀링의 결과, 상기 조성의 전극 혼합물이 수득되었다.

[0148] (2) 복합 전극의 제조

[0149] 상기 수득된 전극 혼합물을 집전체 위에 인쇄(printing)하고, 상기 도포된 전극 혼합물에 자외선을 조사하여 상기 광가교 모노머의 광중합 반응을 유도한 결과, 총 두께 약 40 μm 의 필름 형태의 복합 전극을 수득할 수 있었다.

[0150] 구체적으로, 상기 집전체로는 두께 약 20 μm 의 알루미늄 호일을 사용하고, 상기 집전체에 대해 상기 전극 혼합물을 도포한 다음, 여기에 자외선을 조사한 결과, 상기 도포된 전극 혼합물은 두께 약 20 μm 의 복합 전극 활물질층이 되었다.

[0151] 실시예 2: 리튬 이온 이차 전지의 제조

[0152] 상기 실시예 1에서 제조된 복합 전극을 양극으로 사용하여, 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[0153] 구체적으로, 음극으로는 리튬 메탈(Li-metal)을 사용하고, 분리막(separator)으로는 다공성 분리막(도넨사, F20BHE, 두께 20 μm)을 사용하며, 전해질로는 1몰의 LiPF_6 , 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC) (EC:DEC = 1:1 부피비)를 사용하여, 통상적인 제조 방법에 따라 코인셀(coin cell) 형태의 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[0154] 비교예 1: 일반 전극의 제조

[0155] 본 발명의 일 구현예와는 달리, 집전체 위에 가교 고분자 매트릭스 및 액체 전해질이 제외된 전극 혼합물을 도포하고, 용매를 건조하는 과정을 거쳐 일반 전극을 제조하였다. 그 구체적인 과정은 다음과 같다.

[0156] 전극 활물질로는 평균 직경이 500 nm인 LiFePO_4 , 도전재로는 평균 직경이 40 nm인 Super-P, 그리고 바인더로 폴리 비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF)를 80:10:10의 중량비로 혼합하고, N-메틸 피롤리돈(NMP) 용매를 이용하여 전극 혼합물 제조하였다. 상기 전극 혼합물을 알루미늄 호일에 도포하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스를 실시하였다.

[0157] 그 결과, 총 두께 약 40 μm 의 필름 형태의 일반 전극을 수득할 수 있었다.

[0158] 비교예 2: 리튬 이온 이차 전지의 제조

[0159] 상기 비교예 1에서 제조된 일반 전극을 양극으로 사용하여, 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[0160] 구체적으로, 음극으로는 리튬 메탈(Li-metal)을 사용하고, 분리막(separator)으로는 다공성 분리막(도넨사, F20BHE, 두께 20 μm)을 사용하며, 전해질로는 1몰의 LiPF_6 , 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC) (EC:DEC = 1:1 부피비)를 사용하여, 통상적인 제조 방법에 따라 코인셀(coin cell) 형태의 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[0161] 평가예 1: 복합 전극의 물성 평가

[0162] (1) 전극 혼합물의 유변학적 특성 평가

[0163] 실시예 1에서는 전극 혼합물의 인쇄(printing) 공정을 통해 용이하게 복합 전극을 제조할 수 있었으며, 이는 실

시에 1에서 제조된 전극 혼합물의 유변학적 특성에 기인한 것이다.

[0164] 구체적으로, 실시예 1에 따른 복합 전극 혼합물의 유변학적 특성을 평가하기 위해, 그 외관을 관찰하고(도 2), 그 점도(도 4) 및 점탄성(도 6)을 각각 평가하였다.

[0165] 우선, 실시예 1에 따른 전극 혼합물의 외관(도 3)은, 가교 전임에도 불구하고 일정한 형태를 유지하고 흐르지 않으며, 상당한 점도 및 점탄성을 보유한 것으로 추정되었다.

[0166] 실제로, 실시예 1에 따른 전극 혼합물의 점도는 2.3×10^5 poise 로 측정되었다(도 4). 또한, 일정한 전단 응력(shear stress) 이하인 조건에서는 고체와 같은 특성을 갖기 때문에 형태를 유지하는 것이 가능하고, 일정한 전단 응력(shear stress) 이상인 조건에서는 전극 혼합물이 겔(gel) 특성을 갖는 유체로 전환되며 인쇄 특성이 확보된 것을 확인하였다(도 6).

[0167] 그에 반면, 비교예에 따른 일반 전극 혼합물의 경우, 건조 전 흐르는 특성을 보이며, 형태 유지가 어려운 것을 도 3을 통해 확인할 수 있다.

[0168] 실제로, 비교예에 따른 일반 전극 혼합물의 점도 측정 결과(도 5), 200 Poise 정도의 상대적으로 낮은 점도를 보였고, 점탄성 거동 분석에서도(도 7) 낮은 점도로 인해 형태 유지가 불가능한 것을 확인하였다.

[0169] 이로써, 실시예 1에 따른 전극 혼합물은, 인쇄(printing)가 가능한 수준의 점도가 확보된 것이므로 인쇄 공정에 의해 용이하게 복합 전극으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 일정한 전단 응력(shear stress) 이상에서 유동성이 있는 겔(gel)의 특성을 나타내기 때문에 복합 전극으로의 제조 시 디자인의 다양성을 추구할 수 있는 것으로 평가할 수 있다.

[0170] (2)복합 전극의 기계적 물성 및 유연성 평가

[0171] 실시예 1에서, 상기 유변학적 특성을 지닌 전극 활물질을 집전체 위에 도포한 뒤 자외선을 조사함으로써, 기계적 물성 및 유연성이 우수한 복합 전극을 획득할 수 있었다.

[0172] 이를 확인하기 위해, 실시예 1에 따른 복합 전극을 핀셋으로 구부려보고, 휘감아 보았으며(도 8), 어떤 경우에도 실시예 1에 따른 복합 전극은 집전체와 복합 전극 활물질층이 박리되지 않고 안정한 상태를 유지하였다.

[0173] 보다 구체적으로, 실시예 1에 따른 복합 전극을 전자 현미경(electron microscope)로 관찰한 결과(도 9), 특히 전극 혼합물에 의해 형성된 복합 전극 활물질층 내 가교 고분자 매트릭스가 그물 구조로 존재하며, 상기 그물 구조 내 도전재, 활물질 및 액체 전해질이 균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

[0174] 이로써, 실시예 1에 따른 복합 전극은 그 내부의 복합 전극 활물질층의 가교 고분자 매트릭스에 의한 기계적 물성 확보로 인하여 유연성이 우수한 것으로 평가할 수 있다.

[0175] 평가예 2: 리튬 이온 이차 전지의 성능 평가

[0176] 실시예 2에서, 실시예 1의 복합 전극을 양극으로 사용함으로써, 성능이 우수한 리튬 이온 이차 전지(코인셀)를 제조할 수 있었다.

[0177] 구체적으로, 실시예 2의 리튬 이온 이차 전지에 대해, 0.1 C의 충전 및 방전 전류 속도 하에서 방전 용량을 측정하였다.

[0178] 도 10에서 관찰되는 방전 용량 평가 및 쿨롱 효율에 따르면, 방전 용량은 초기 165 mAhg^{-1} 로부터 30 사이클 이후 160 mAhg^{-1} 로 측정되었으며, 30 사이클 이후에도 쿨롱 효율은 거의 100 % 수준을 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 12에서 30 사이클이 진행되는 동안 안정적인 충방전 거동을 보이는 것을 확인하였다.

[0179] 또한, 비교예 2에서, 비교예 1의 일반 전극을 양극으로 사용함으로써 일반 전극의 방전 용량 평가 및 쿨롱 효율, 사이클 특성도 평가하였다.

[0180] 도 11에서 관찰되는 비교예 2의 방전 용량 평가 및 쿨롱 효율은 초기 165 mAhg^{-1} 로부터 30 사이클 이후 163 mAhg^{-1} 로 측정되었고, 30 사이클 이후 쿨롱 효율도 거의 100 % 수준을 유지하고 있다. 또한, 도 13에서 30 사이클이 진행되는 동안 안정적인 충방전 거동을 보이는 것을 확인하였다.

[0181] 이로써, 실시예 2의 리튬 이온 이차 전지는 비교예 2의 일반 전극에 상응하는 우수한 사이클 특성을 나타내는 것으로 평가할 수 있다. 이는, 일반 전극과 달리, 용매의 건조 등 부가 공정 없이, 전극 혼합물의 인쇄 및 평가 공정에 의해 전극을 제조함으로써, 전체적인 리튬 이온 이차 전지의 제조 시간을 획기적으로 감소시킬 수 있고, 이로부터 전지의 생산성을 향상시킬 수 있음을 의미한다.

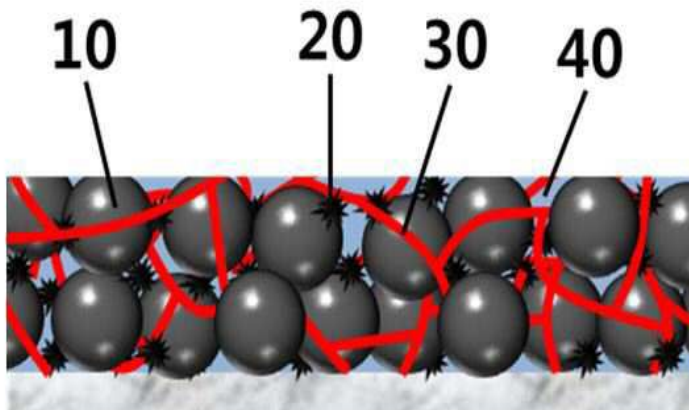
[0182] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0183] 10: 활물질 20: 도전재
30: 고분자 매트릭스 40: 액체 전해질

도면

도면1



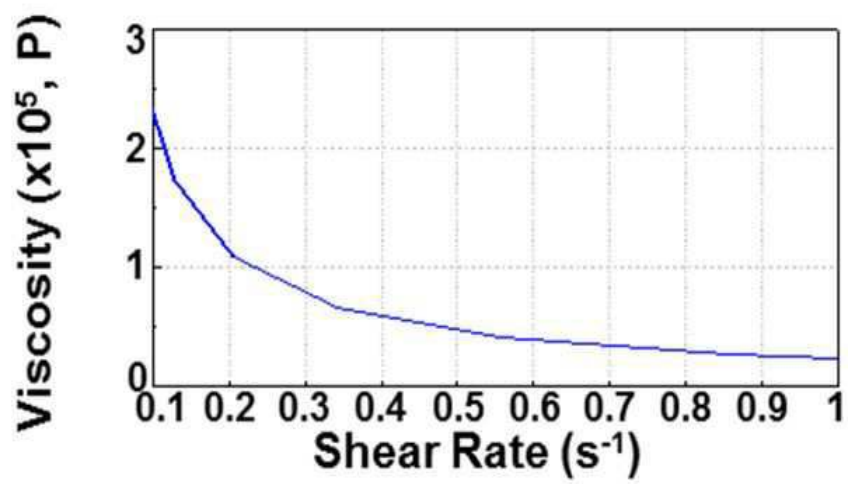
도면2



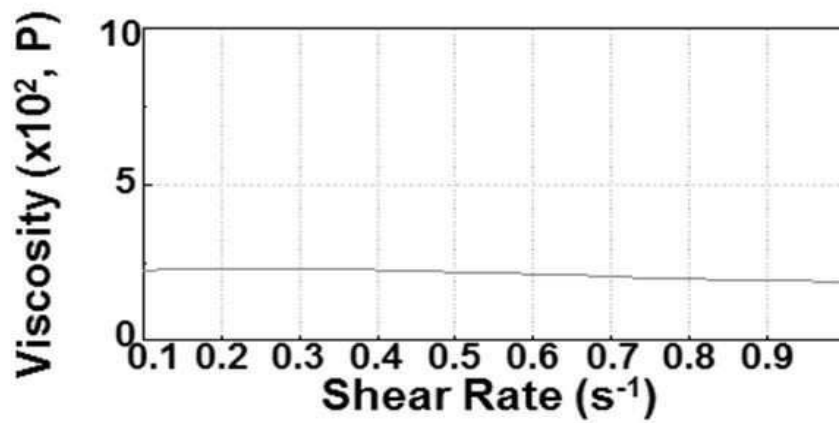
도면3



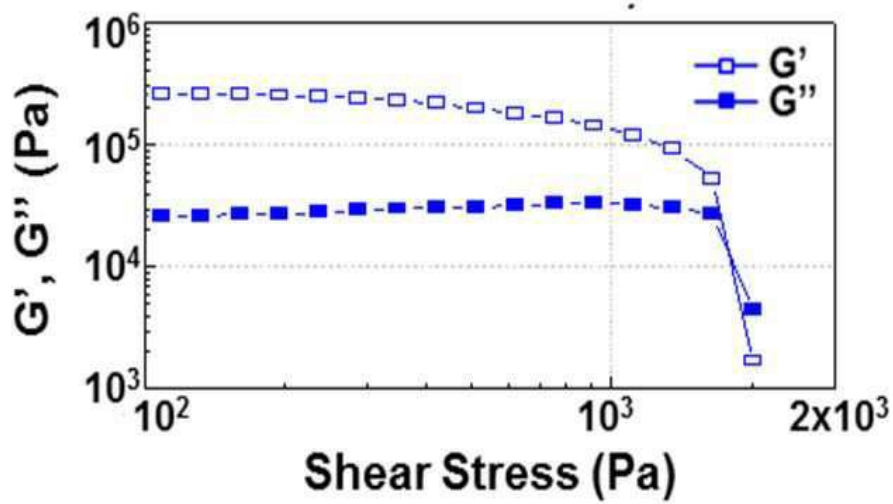
도면4



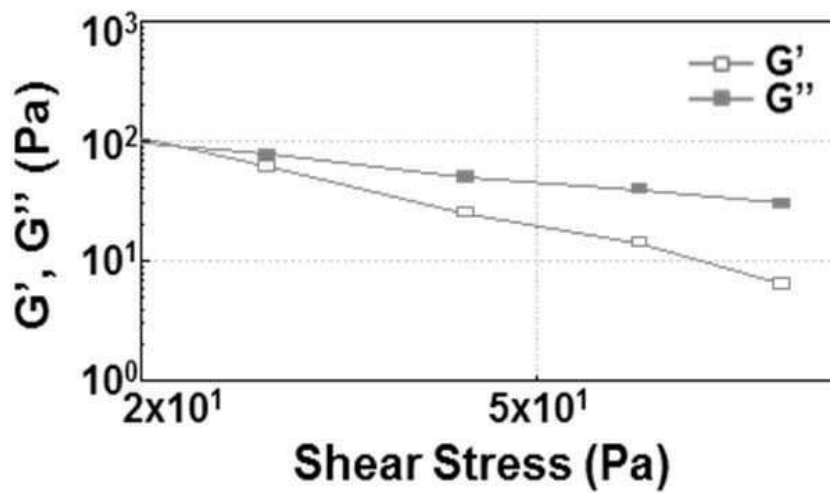
도면5



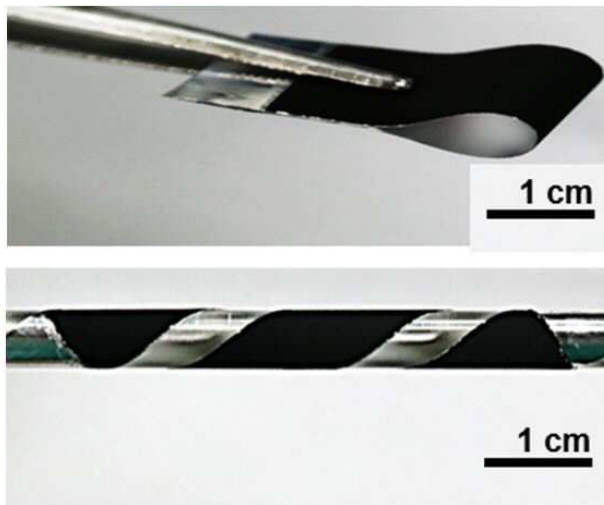
도면6



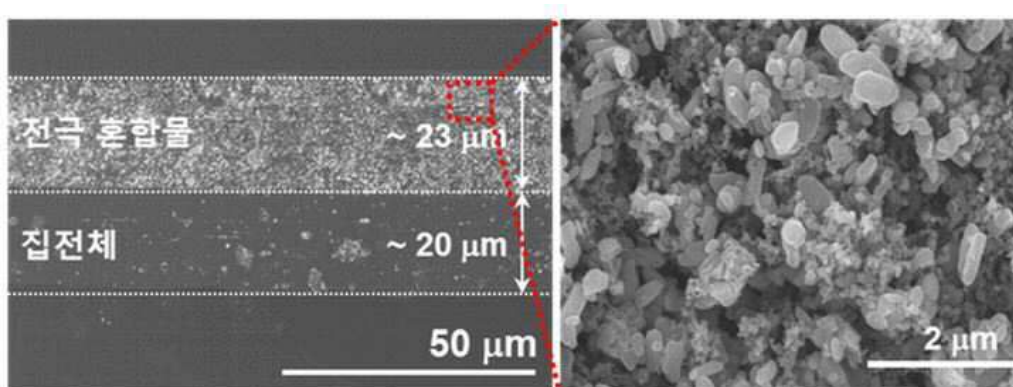
도면7



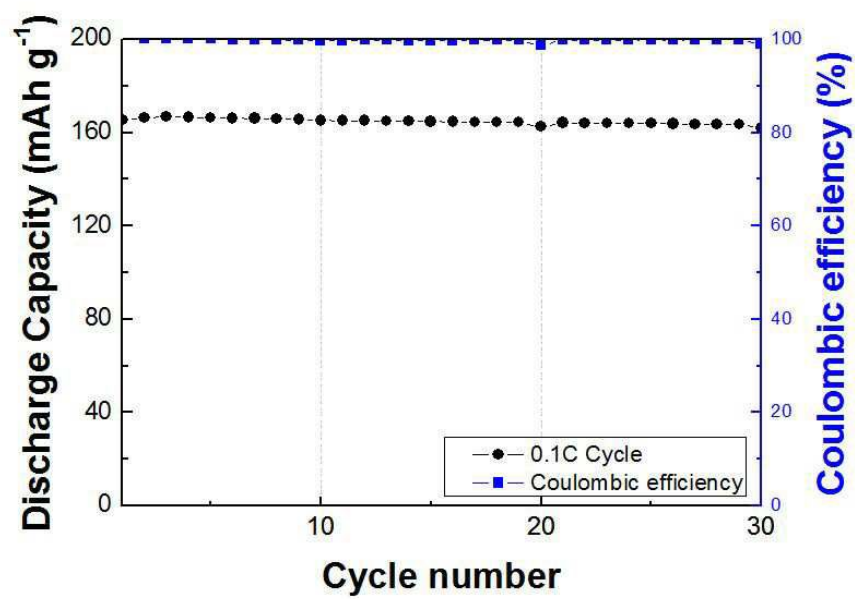
도면8



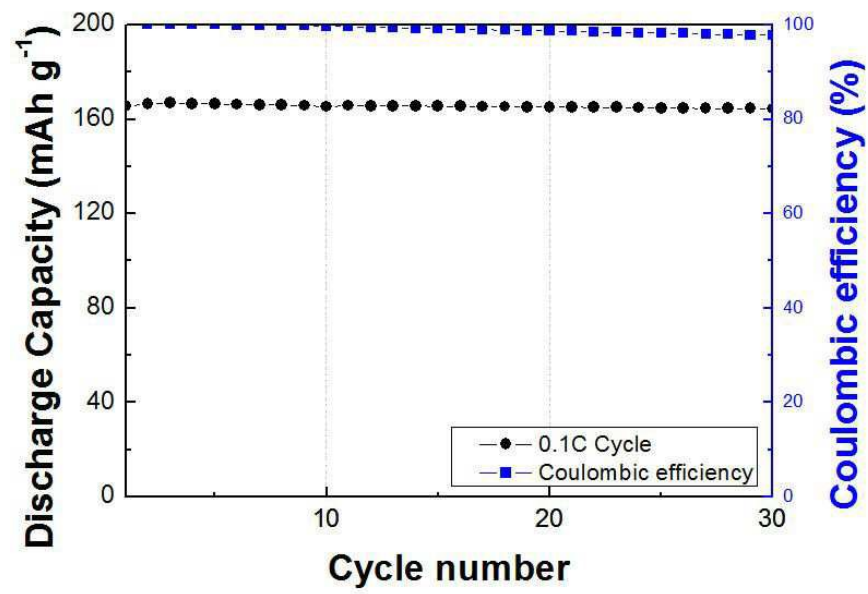
도면9



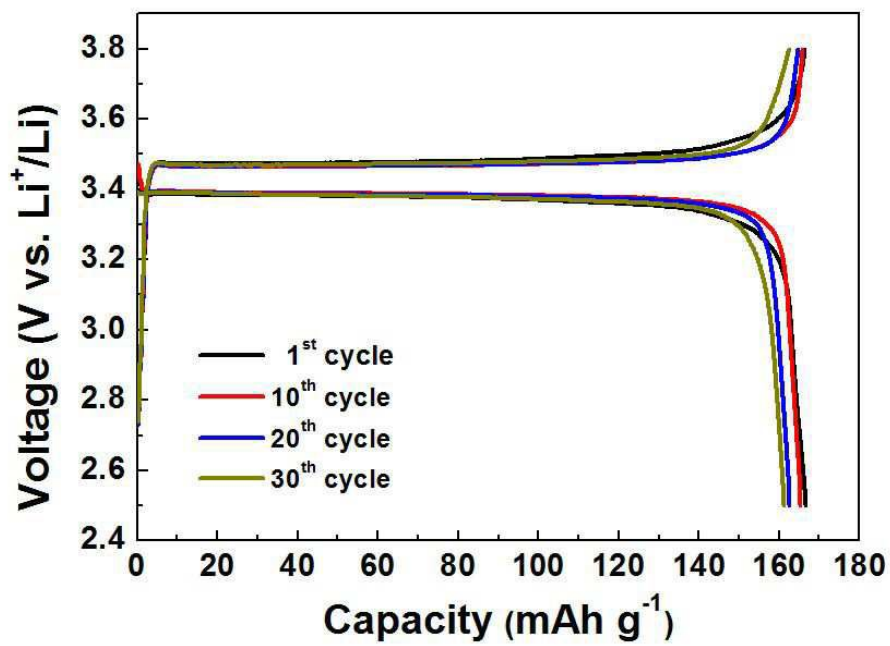
도면10



도면11



도면12



도면13

