



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0071982
(43) 공개일자 2025년05월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/431 (2021.01)
H01M 50/451 (2021.01) H01M 50/46 (2021.01)
H01M 50/491 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0158190
(22) 출원일자 2023년11월15일
심사청구일자 2023년11월15일
- (71) 출원인
한국중부발전(주)
충청남도 보령시 보령북로 160 (대천동, 한국중부발전(주))
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
- (72) 발명자
최광균
충청남도 보령시 대관초등길 100
조항태
충청남도 보령시 주공로 99
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 플러스

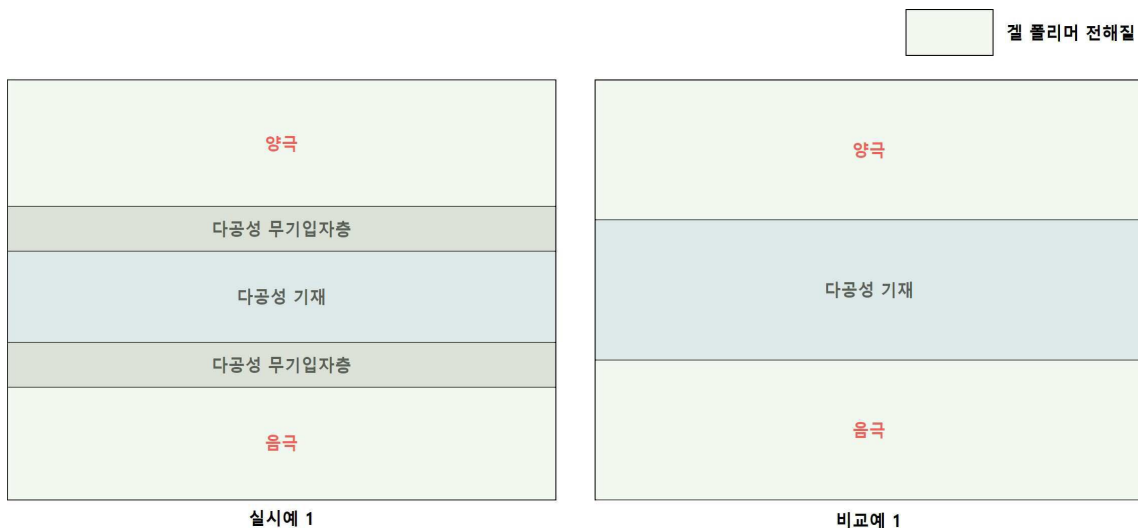
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬 전극 수명특성 향상을 위한 유무기 혼성 분리막을 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 음극, 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체 내부에 전체적으로 균일하게 충전되는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE);을 포함하며, 상기 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 분리막을 통과하는 리튬 이온의 균일한 플럭스(flux)를 유도하여 리튬 덴드라이트(dendrite)의 생성 및 성장을 억제하여 전고체 전지의 장기 안정성을 극대화할 뿐만 아니라 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 50/451 (2023.08)
H01M 50/46 (2021.01)
H01M 50/491 (2021.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
H01M 2300/0085 (2013.01)

(72) 발명자

조예령

충청남도 아산시 음봉면 월암로 233-12

김선희

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전8길 91, 다운
B동 206호

최시원

부산광역시 금정구 중앙대로1667번길 8

류산들

경기도 수원시 장안구 경수대로994번길 46

김제연

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전6길 13-1, 신
안빌 201호

정용주

충청남도 아산시 배방읍 북수로 116, 배방자이 2차
105동 204호

명세서

청구범위

청구항 1

음극, 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및

상기 전극 조립체 내부에 전체적으로 균일하게 충전되는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE);을 포함하며,

상기 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고,

상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 것인, 전고체 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)은 (a) 상기 음극과 분리막 사이 공간, (b) 상기 양극과 분리막 사이의 공간, (c) 음극, 양극 및 분리막의 표면 및 (d) 음극, 양극 및 분리막의 기공 내부에 수용되는 것인, 전고체 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재에 포함된 기공들의 평균 입경(D_1)과 상기 다공성 무기입자층에 포함된 기공들의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)는 3 내지 30인, 전고체 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 나노다공성 스폰지인, 전고체 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자를 더 함유하는, 전고체 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 W, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것인, 전고체 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 금속으로 티타늄을 포함하는 것인, 전고체 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 금속 함유 입자의 농도가 증가하는 농도구배를 갖는, 전고체 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 리튬 함유 입자의 농도가 감소하는 농도구배를 갖는, 전고체 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대한 피크와 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존하는, 전고체 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속을 85 at% 이하로 포함하는 것인, 전고체 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속의 피크 강도(I_4)와 산화수가 3가인 금속의 피크 강도(I_3)의 비(I_4/I_3)는 0.5 내지 10인, 전고체 전지.

청구항 13

(S1) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계;

(S2) 음극, 양극 및 상기 금속 산화물이 증착된 다공성 기재를 포함하는 전극 조립체를 제조하는 단계;

(S3) 상기 전극조립체에 겔 폴리머 전해질 조성물을 주입하는 단계;

(S4) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계; 및

(S5) 상기 겔 폴리머 전해질 조성물을 중합하여 겔 폴리머 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 (S1) 단계는, 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행되는 것인, 전고체 전지 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 (S4) 단계는 상기 금속 산화물과 리튬 박막을 접촉시키는 것인, 전고체 전지 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 리튬 박막은 음극, 양극 또는 이들의 조합인, 전고체 전지 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물은 고분자 매트릭스 단량체, 전해액 및 개시제를 포함하는, 전고체 전지 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질 조성물은 고분자 매트릭스 단량체 : 전해액이 20 내지 4 : 1의 중량비로 혼합된 것인, 전고체 전지 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 개시제는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것인, 전고체 전지 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 (S5) 단계는 전극 조립체 내부에서 수행되는 것인, 전고체 전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 전극 수명특성 향상을 위한 유무기 혼성 분리막을 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 금속은 이론적으로 용량이 가장 크고, 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있으며, 원자량이 작아 에너지 밀도 면에서 가장 이상적인 음극 소재로서 주목받고 있다. 그러나, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 경우, 충전과정에서 리튬 이온이 음극 표면에 불균일하게 전착되어 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 야기함에 따라, 전지 단락을 유발하는 문제가 있다. 이러한 단락 현상은 다량의 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전 문제 및 수명 저하 문제를 가져온다.

[0003] 전지 단락을 유발하는 덴드라이트(dendrite)의 성장을 최소화하기 위한 방안으로서, 분리막에 리튬 친화성 소재를 도입하고자 하였다. 리튬 친화성 소재는 리튬 금속의 안정적인 증착을 돕는 장점이 있지만 전지의 용량에 관여하지 않아 리튬 친화성 소재의 무게 및 부피가 증가할수록 전지의 에너지밀도가 극심하게 저하됨에 따라, 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0004] 한편, 전고체 전지는 고체 상태의 전해질을 포함하므로 액상 전해액에서 발생하는 폭발 및 발화의 위험으로부터 비교적 자유롭고, 고분자를 포함하고 있어 유연성 및 공정 작업성이 향상되며 높은 전기화학 안정성을 갖는 장점이 있다.

[0005] 이에, 전지의 충방전시 생성되는 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시키고, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킴과 동시에 장기 안정성을 극대화할 수 있는 전고체 전지의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로, 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있는 전고체 전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 전고체 전지 및 이의 제조방법은 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시키

는 것을 목적으로 한다.

[0008] 나아가, 낮은 과전압으로 장기간 구동되어 전지의 장기 안정성 향상 효과를 극대화할 수 있는 전고체 전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 전고체 전지는 음극, 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체 내부에 전체적으로 균일하게 충전되는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE);을 포함하며, 상기 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)은 (a) 상기 음극과 분리막 사이 공간, (b) 상기 양극과 분리막 사이의 공간, (c) 음극, 양극 및 분리막의 표면 및 (d) 음극, 양극 및 분리막의 기공 내부에 수용되는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 기재에 포함된 기공들의 평균 입경(D_1)과 상기 다공성 무기입자층에 포함된 기공들의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)는 3 내지 30일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 나노다공성 스폰지일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자를 더 함유할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 W, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 금속으로 티타늄을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 금속 함유 입자의 농도가 증가하는 농도구배를 가질 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 리튬 함유 입자의 농도가 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대한 피크와 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속을 85 at% 이하로 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속의 피크 강도(I_4)와 산화수가 3가인 금속의 피크 강도(I_3)의 비(I_4/I_3)는 0.5 내지 10일 수 있다.

[0021] 본 발명은 상술한 전고체 전지의 제조방법을 포함한다.

[0022] 본 발명에 따른 전고체 전지 제조방법은 (S1) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; (S2) 음극, 양극 및 상기 금속 산화물이 증착된 다공성 기재를 포함하는 전극 조립체를 제조하는 단계; (S3) 상기 전극조립체에 겔 폴리머 전해질 조성물을 주입하는 단계; (S4) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계; 및 (S5) 상기 겔 폴리머 전해질 조성물을 중합하여 겔 폴리머 전해질을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계는, 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행되는 것일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 (S4) 단계는 상기 금속 산화물과 리튬 박막을 접촉시키는 것일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 박막은 음극, 양극 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물은 고분자 매트릭스 단량체, 전해액 및 개시제를 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질 조성물은 고분자 매트릭스 단량체 : 전해액이 20 내지 4 : 1의 중

량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 개시체는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것일 수 있다.

[0029] 일 실시예에 있어서, 상기 (S5) 단계는 전극 조립체 내부에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 전고체 전지 및 이의 제조방법은 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0031] 또한, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[0032] 나아가, 본 발명의 전고체 전지는 낮은 과전압으로 장기간 구동됨에 따라, 장기 안정성 향상 효과를 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 각각 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지를 도시한 모식도이다.

도 2는 각각 비교예 3 및 비교예 4에 따른 전고체 전지를 도시한 모식도이다.

도 3은 각각 (a) 실시예 1 및 (c) 비교예 1에 따른 전고체 전지 및 (b) 비교예 3 및 (d) 비교예 4에 따른 리튬 이온 전지의 충방전시 리튬 이온 증착 거동을 도시한 단면도이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에 따른 전고체 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명의 리튬 전극 수명특성 향상을 위한 유무기 혼성 분리막을 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.

[0035] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0036] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.

[0037] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0038] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0039] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 “약” 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.

[0040] 리튬 금속은 이론적으로 용량이 가장 크고, 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있으며, 원자량이 작아 에너지 밀도 면에서 가장 이상적인 음극 소재로서 주목받고 있다. 그러나, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 경우, 충전과정에 서 리튬 이온이 음극 표면에 불균일하게 전착되어 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 야기함에 따라, 전지 단락을 유발을 유발하는 문제가 있다. 이러한 단락 현상은 다량의 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전 문제 및 수명 저하 문제를 가져온다.

[0041] 전지 단락을 유발하는 덴드라이트(dendrite)의 성장을 최소화하기 위한 방안으로서, 분리막에 리튬 친화성 소재

를 도입하고자 하였다. 리튬 친화성 소재는 리튬 금속의 안정적인 증착을 돕는 장점이 있지만 전지의 용량에 관여하지 않아 리튬 친화성 소재의 무게 및 부피가 증가할수록 전지의 에너지밀도가 극심하게 저하됨에 따라, 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다.

- [0042] 이에, 본 출원인은 심도 깊은 연구 끝에, 전지의 충방전 시 생성되는 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시키고, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있음과 동시에 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)을 포함함에 따라, 현저하게 우수한 장기 안정성 및 내구성을 갖는 전고체 전지를 개발하는데 이르렀다.
- [0043] 본 발명에 따른 전고체 전지는 음극, 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체 내부에 충전되는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE);을 포함하며, 상기 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유한다.
- [0044] 분리막이 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 다공성 무기입자층을 포함함에 따라, 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들어 전극 표면에 리튬 금속이 균일한 두께로 증착되고, 이로 인해 리튬 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 다공성 기재의 표면에 단층의 다공성 무기입자층을 형성함으로써 전지의 부피 및 무게 증가를 최소화하여 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있다. 이에, 상술한 분리막을 포함하는 전고체 전지는 장기 안전성이 우수할 뿐만 아니라 수명 특성, 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 우수한 장점이 있다.
- [0045] 상기 다공성 무기입자층에 포함된 환원 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자 및 금속 입자는 금속 산화물 입자와 리튬 간의 화학반응에 의해 생성된 것일 수 있으며, 상세하게는 금속 산화물 입자가 전고체 전지의 전극인 리튬 금속과 화학반응을 하여 생성된 것일 수 있다.
- [0046] 보다 구체적으로, 다공성 무기입자층 제조 시 금속 산화물 입자를 부분적으로 환원하여 다공성 무기입자층이 금속 산화물 입자를 더 함유할 수 있다. 다공성 무기입자층이 환원 금속 산화물과 금속 산화물을 함유함에 따라, 리튬 이온 수송 속도가 빨라져 리튬 이온의 플럭스(flux)를 개선하여 덴드라이트(dendrite) 형성을 예방할 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 W, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 Ti를 함유할 수 있다. 보다 상세하게, 상기 금속을 포함하는 금속 산화물은 WO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , FeO , Fe_2O_3 , $Fe-O_4$, CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , Ni_2O_3 , Cu_2O 및 CuO 를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 TiO_2 일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 일 실시예에 있어서, 환원 금속 산화물 입자, 리튬 산화물 입자 및 금속 입자를 포함하는 다공성 무기입자층은 보다 조밀하고 미세한 기공들을 포함하는 나노다공성 스폰지 구조를 가질 수 있다. 나노다공성 스폰지 구조의 다공성 무기입자층은 수 나노미터 크기의 미세 기공들을 포함하고, 상기 기공들이 서로 연결되어 리튬 이온이 통과할 수 있는 일종의 기공 채널을 형성할 수 있다. 상기 기공 채널은 리튬 이온이 이동할 수 있는 이동 경로를 제공하므로 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들어 덴드라이트의 형성 및 성장을 억제할 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 상기 다공성 기재에 포함된 기공들의 평균 입경(D_1)과 상기 다공성 무기입자층에 포함된 기공들의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)는 3 내지 30, 5 내지 25 또는 10 내지 20일 수 있다. 다공성 기재와 다공성 무기입자층이 상기 평균 입경 비에서 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들 수 있으며, 분리막을 통과하는 리튬 이온에 의해 다공성 무기입자층의 기공이 폐색되지 않을 수 있다.
- [0050] 일 구현예에 있어서, 다공성 무기입자층에 포함된 입자들은 평균 입경이 1 내지 100 nm인 나노입자일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 50 nm, 보다 구체적으로는 10 내지 50 nm 크기의 나노입자일 수 있다. 다공성 무기입자층에 포함된 입자들이 상술한 입경 범위를 가짐에 따라 입자들 간의 빈 공간에 의해 형성되는 기공 크기가 수 나노미터 수준일 수 있다. 또한, 상기 크기 범위에서 리튬 금속과의 반응이 보다 효과적으로 일어나 리튬 이온의 플럭스(flux)가 균일해질 수 있어 덴드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층의 두께는 10 내지 1000 nm, 100 내지 800 nm, 200 내지, 700 nm 또는 400 내지 600 nm일 수 있다. 상기 두께범위에서 분리막이 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 할 뿐만

아니라, 다공성 무기입자층에 의해 전지의 저항 증가 및 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있는 부피를 가져 전지 성능 향상에 유리하다.

- [0052] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 금속 함유 입자의 농도가 증가하는 농도구배를 가질 수 있다. 또한, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 리튬 함유 입자의 농도가 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.
- [0053] 다공성 무기입자층에 포함된 리튬 함유 입자와 금속 함유 입자가 농도구배를 가지면서 존재하여 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 보다 더 균일하게 만들고, 리튬 이온의 이동 속도를 향상시켜 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제할 수 있다. 반드시 이러한 해석에 제한되는 것은 아니나, 리튬 함유 입자는 다공성 무기입자층의 표면에서 고농도를 가지는 반면, 금속 함유 입자는 다공성 무기입자층의 표면에서 저농도로 존재하므로 리튬 함유 입자를 통해 금속 함유 입자가 다공성 무기입자층의 외부로 이탈되는 것을 방지하여 다공성 무기입자층의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 전해질과 접하는 다공성 무기입자층 표면에 리튬이 풍부한 환경을 조성하여 전지 저항을 낮출 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대한 피크와 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존할 수 있고, 산화수가 4가인 금속의 피크 강도(I_4)와 산화수가 3가인 금속의 피크 강도(I_3)의 비(I_4/I_3)는 0.5 내지 10, 1 내지 7 또는 2 내지 5일 수 있다.
- [0055] 보다 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 금속이 티타늄인 경우, Ti의 2P XPS 스펙트럼에서, Ti^{3+} 에 대한 피크와 Ti^{4+} 에 대한 피크가 공존할 수 있으며, 상세하게는, 산화수가 4가인 티타늄의 피크 강도(I_4)와 산화수가 3가인 티타늄의 피크 강도(I_3)의 비(I_4/I_3)는 0.5 내지 10, 1 내지 7 또는 2 내지 5일 수 있다.
- [0056] 환원되지 않은 금속을 의미하는 산화수가 4가인 금속과 상기 산화수가 4가인 금속이 환원되어 생성되는 산화수가 3가인 금속이 공존하여 리튬 이온의 플럭스(flux)를 향상시키고 동시에 전지가 높은 쿨롱 효율을 가질 수 있다.
- [0057] 또한, 산화수가 3가인 금속의 피크와 산화수가 4가인 금속의 피크의 강도 비가 상기 범위를 가지며 공존함에 따라, 전지 충방전 시 리튬 이온이 전극 표면에 균일한 두께로 증착되어 덴드라이트 형성 및 성장을 억제할 수 있으며, 리튬 이온이 다공성 무기입자층의 기공 채널을 빠른 속도로 통과함에 따라, 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속을 85 at% 이하, 80 at% 이하 또는 75 at% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 다공성 무기입자층이 산화수가 4가인 금속 원자를 상기 농도 이하로 포함하여 다공성 무기입자층 내에 환원 금속 산화물이 다량 함유됨에 따라, 리튬 이온 수송 속도가 빨라지고 다공성 무기입자층의 기공을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 향상시킬 수 있다.
- [0059] 일 구체예에 있어서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 폴리올레핀계 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 기재는 상기 폴리올레핀계 수지를 필름, 시트, 부직포 및 직물에서 선택되는 어느 하나 이상의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 다공성 기재의 기공의 평균 직경은 0.01 내지 20 μm 일 수 있고, 구체적으로 0.01 내지 5 μm , 보다 구체적으로 0.01 내지 1 μm , 보다 더 구체적으로 0.01 내지 0.3 μm 일 수 있으며, 상기 다공성 기재의 기공도는 5% 내지 95%, 구체적으로 30% 내지 60%일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 또한, 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 1 μm 내지 100 μm , 구체적으로는 5 μm 내지 60 μm , 더욱 구체적으로는 5 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 전고체 전지는 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하여 리튬 이온의 균일한 플럭스(flux)를 유도함에 따라 덴드라이트(dendrite)에 의한 전지 단락을 효과적으로 방지할 수 있다. 이와 동시에 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)을 포함함에 따라, 전지의 안정성이 보다 더 향상되는 시너지 효과를 제공할 수 있다. 이에, 전지의 발화 및 폭발 가능성을 현저하게 감축하고, 나아가 전지의 발화 및 폭발을 원천적으로 차단

하여 전지의 장기 안정성을 극대화할 수 있다

- [0064] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질은 전극 조립체 내부에 전체적으로 균일하게 분포할 수 있다. 즉, 상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)은 (a) 상기 음극과 분리막 사이 공간, (b) 상기 양극과 분리막 사이의 공간, (c) 음극, 양극 및 분리막의 표면 및 (d) 음극, 양극 및 분리막의 기공 내부에 수용되는 것으로, 전극과 전해질 간의 접촉 면적이 증가함에 따라 이온 전도도가 향상되고, 전극과 전해질 간의 계면저항이 감소하여 전지 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 상기 겔 폴리머 전해질은 극성기를 갖는 고분자 매트릭스 및 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 전해액을 함유할 수 있다. 이에, 액체 전해질에 비견하는 높은 이온전도도와 더불어 고체의 우수한 기계적 안정성을 나타내고, 휘발성 및 반응성이 극도로 낮아 전기화학적 안정성이 현저하게 높은 장점이 있다.
- [0066] 구체적으로, 상기 고분자 매트릭스는 중합성 단량체가 중합되어 3차원 네트워크가 형성된 것일 수 있으며, 상기 중합성 단량체는 비닐기, 아크릴기, 에폭시기, 알릴기 또는 이들의 조합을 포함하는 중합성 관능기를 포함하고, 중합 과정에서 겔(gel)화될 수 있는 화합물이라면 제한하지 않고 사용할 수 있다.
- [0067] 비한정적인 일 예로, 중합성 단량체는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate, ETPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(Pentaerythritol (PO)₄ tetraacrylate, PE(PO)₄TTA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane (EO)₂₀ triacrylate, TMP(EO)₂₀TA), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(Dipentaerythritol (EO)₁₃ hexaacrylate, DPE(EO)₁₃HA), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리에틸렌 카보네이트(polyethylene carbonate, PEC), 폴리프로필렌 카보네이트(polypropylene carbonate, PPC), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 및 폴리카프로락톤(poly-ε-caprolactone, PCL)을 포함하는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 중합성 단량체를 병용하여 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 전해액은 리튬염 및 유기용매를 포함하며, 리튬염 및 유기용매는 당업자에게 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로, 리튬염은 양이온으로 Li⁺를 포함하고, 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (F₂SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻를 포함하는 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 이때, 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있으나, 본 발명이 고분자 매트릭스와 리튬염의 구체 종류에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 유기용매는 리튬 이차전지의 전해질에 통상적으로 사용되는 유기 용매로서, 예를 들면 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl Carbonate, EMC), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether, DGM), 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate, PC) 및 메틸 프로필 카보네이트(Methyl Propyl Carbonate, MPC), 디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane, DME) 및 디옥솔란(1,3-Dioxolane, DOX)을 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 유기용매를 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 일 구체예에 있어서, 상기 전극조립체는 음극, 분리막 및 양극이 순차적으로 적층되어 전지 케이스에 수용된 것일 수 있다. 상기 전극 조립체는 각형, 원통형 등의 전지 케이스에 수용될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 당업계에 통상적으로 공지된 전지 케이스를 사용하면 무방하다.
- [0071] 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속을 포함하며, 보다 구체적으로 리튬 금속으로 이루어진 호일 형태이거나 집전체 상에 위치한 리튬 금속을 압연하여 제조된 형태일 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0072] 양극으로는 이차전지의 양극으로 사용하는 통상의 물질이라면 제한하지 않으며, 당업자에게 공지된 방법에 의해

제조될 수 있고, 예를 들면, 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함한 슬러리를 집전체에 도포하여 제조될 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬인산철(LiFePO_4) 또는 이들의 조합에 의해서 형성되는 복합 산화물 또는 황-탄소 복합체 등을 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명은 상술한 전고체 전지의 제조방법을 포함한다. 이를 상술함에 있어, 음극, 양극, 분리막 및 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 등은 앞서 상술한 전고체 전지와 동일 내지 유사함에 따라, 본 발명에 따른 전고체 전지 제조방법은 앞서 전고체 전지에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0074] 본 발명에 따른 전고체 전지 제조방법은 (S1) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; (S2) 음극, 양극 및 상기 금속 산화물이 증착된 다공성 기재를 포함하는 전극 조립체를 제조하는 단계; (S3) 상기 전극조립체에 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물을 주입하는 단계; (S4) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계; 및 (S5) 상기 상기 겔 폴리머 전해질 조성물을 중합하는 단계;를 포함한다.

[0075] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계는 전자빔(e-beam) 증착법으로 금속 산화물이 증착되는 것일 수 있다. 종래 금속 산화물과 바인더를 혼합하여 용매에 분산시킨 슬러리를 다공성 기재에 코팅하여 제조되는 습식 공정과 달리 금속 산화물을 다공성 기재 상에 전자빔(e-beam)으로 증착하여 얇은 두께로 고품질의 박막을 제조할 수 있으며, 후술하는 (S4) 단계에서 금속 산화물을 환원하여 제조되는 다공성 무기입자층이 조밀한 기공들을 포함하는 나노다공성 스폰지 구조를 가질 수 있다. 뿐만 아니라 다공성 무기입자층이 전기전도도가 매우 낮은 바인더를 포함하지 않을 수 있어 부피 및 무게당 전지의 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있다.

[0076] 습식법의 경우, 금속 산화물을 전기전도도가 극도로 낮은 바인더와 혼합함에 따라 분리막 두께가 증가하여 전지 에너지 밀도가 저하되고 전지 성능 저하를 유발할 수 있으며, 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)과 같은 코팅법은 다공성 무기입자층이 50 nm 이상, 구체적으로 100 nm 이상의 두께로 형성됨에 따라 나노다공성의 구조가 형성되지 않고 기공이 실질적으로 존재하지 않는 치밀한 구조가 형성될 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 플럭스(flux)가 저하될 수 있으며, 출력이 낮고 계면저항이 높아 이차전지의 수명이 떨어질 수 있다.

[0077] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계에서, 금속 산화물 입자의 증착 속도는 0.1 내지 200 Å/0.1 내지 150 Å 또는 0.1 내지 100 Å/sec 일 수 있다. 상기 속도범위에서 다공성 기재를 손상시키지 않으면서 금속 산화물 입자를 안정적으로 증착하여 두께가 5 내지 200 nm, 20 내지 150 nm 또는 30 내지 100 nm인 고품질의 금속 산화물 박막을 제조할 수 있다.

[0078] 일 구현예에 있어서, 상기 (S1) 단계 이후, (S2) 단계 이전에서, (S15) 금속 산화물을 포함하는 다공성 기재를 겔 폴리머 전해질 조성물에 침지하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 다공성 기재를 겔 폴리머 전해질 조성물에 함침한 후 전극조립체를 제조하는 경우, 일정 점도를 갖는 겔 폴리머 전해질 조성물을 전극 조립체 내부에 보다 균질하게 충전할 수 있다.

[0079] 일 실시예에 있어서, (S1) 단계 이후, (S2) 단계에서 음극, 표면에 금속산화물이 증착된 다공성 기재 및 양극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조할 수 있다. 상기 전극조립체는 전지 케이스에 충전되어 (S3) 단계에서 겔 폴리머 전해질 조성물을 전극조립체 내부에 주입할 수 있다.

[0080] 보다 구체적으로, (S3) 단계에서 고분자 매트릭스 단량체와 리튬염 및 유기용매를 함유하는 전해액을 포함하는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물을 전극 조립체 내부에 균일하게 충전시킨 후, (S5) 단계에서 상기 겔 폴리머 전해질 조성물에 포함된 고분자 매트릭스 단량체를 전극 조립체 내부에서 중합시킴에 따라, 겔 폴리머 전해질 조성물이 겔(gel)화될 수 있다.

[0081] 액체 상태의 겔 폴리머 전해질 조성물을 전극 조립체에 충전하므로 (a) 상기 음극과 분리막 사이 공간, (b) 상기 양극과 분리막 사이의 공간, (c) 음극, 양극 및 분리막의 표면 및 (d) 음극, 양극 및 분리막의 기공 내부에 폴리머 전해질 조성물을 균일하게 분산시킬 수 있다. 이에, 후술하는 고분자 매트릭스 단량체의 중합을 통해 제조되는 겔 폴리머 전해질이 전고체 전지 내부에 전체적으로 균일하게 존재할 수 있다.

[0082] 겔 폴리머 전해질 제조 공정이 용액 공정으로 진행되며, 전지 조립 이후 셀 내부에서 고분자 매트릭스를 중합시키는 in situ 방법으로 수행됨에 따라, 공정이 간단하고 대면적화에 용이한 장점이 있다.

[0083] 보다 구체적인 일 예로, 상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물은 고분자 매트릭스 단량체와 전해액이 20 내지 4 : 1, 15 내지 6 : 1 또는 12 내지 7 : 1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 중량비로 전해액과 고분자 매트릭스 단량체가 혼합되어 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)이 3차원

구조의 고분자 네트워크를 용이하게 형성하며 겔(gel)화될 수 있다.

- [0084] 또한, 상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물은 개시제를 더 포함하여, 고분자 매트릭스 단량체가 전극 조립체 내에서 용이하게 중합될 수 있다. 상기 개시제는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 열 개시제일 수 있다. 상기 열개시제는 전극 조립체를 밀봉한 이후에도 셀 내부에서 고분자 매트릭스 단량체를 중합시킬 수 있어 전지 내부에 겔 폴리머 전해질을 균일하게 충전할 수 있다.
- [0085] 상기 개시제는 대표적으로 유기과산화물, 하이드로과산화물 또는 아조 화합물을 포함할 수 있으며, 보다 상세하게는 과산화 벤조일(Benzoil Peroxide, BPO), 디아세틸 퍼옥사이드(Diacetyl Peroxide), 디라우로일 퍼옥사이드(Lauroyl Peroxide), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(Di-tert-butyl Peroxide), 쿠멘과산화수소(Cumene Hydroperoxide), 과산화수소(hydrogen Peroxide), 과황산칼륨(Potassium Persulfate), tert-부틸 하이드로퍼옥사이드(tert-Butyl hydroperoxide) 및 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 포함할 수 있으나, 본 발명이 개시제의 구체 종류에 의해 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상적인 중합 개시제를 사용하면 무방하다.
- [0086] 상기 (S4) 단계는 상기 금속 산화물 입자와 리튬 박막을 접촉시켜 금속 산화물 입자를 환원시키는 것일 수 있다. 백색의 금속 산화물 입자를 리튬 박막과 접촉시키면 금속 산화물 입자가 화학반응을 통해 환원되어 흑색의 환원 금속 산화물 입자를 형성할 수 있다.
- [0087] 보다 상세하게, 상기 리튬 박막은 전고체 전지의 전극일 수 있다. 다공성 기재 상에 증착된 금속 산화물 입자와 리튬 전고체 전지의 전극을 접촉시키면 금속 산화물 입자와 전극이 화학반응을 하여 환원 금속 산화물 입자, 리튬 산화물 입자 및 금속 입자를 생성할 수 있다.
- [0088] 이때, 상기 화학반응은 전지의 제조 공정 중 화성 공정에서 일어날 수 있으며, 구체적으로는 상기 화성 공정 중 전극조립체를 일정 온도 및 습도로 유지하는 공정인 에이징(aging) 공정에서 일어날 수 있다. 보다 구체적인 일 예로, 에이징 공정 전에는 상기 다공성 무기입자층이 금속 산화물 입자, 구체적으로 이산화티타늄(TiO_2) 입자를 포함하고, 에이징 공정 후에는 상기 금속 산화물 입자가 리튬 금속과 반응하여 환원 금속 산화물 입자, 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 함유하는 다공성 무기입자층을 제조할 수 있다.
- [0089] 상기 에이징(aging) 공정 시, 금속 산화물 입자와 리튬 금속 간의 화학반응은 다공성 무기입자층 전반에 걸쳐 균일하게 발생하여 다공성 무기입자층이 금속 산화물 입자를 포함하지 않을 수 있다. 또는, 바람직한 일 예로, 리튬 박막과 금속 산화물 입자가 접촉하는 표면에서 화학반응이 가장 활발하게 발생함에 따라, 금속 산화물 입자가 부분 환원되어 다공성 무기입자층이 환원 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자, 금속 입자 및 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다. 다공성 무기입자층의 표면에서 금속 산화물 입자가 용이하게 환원됨에 따라, 전술한 바와 같이, 다공성 무기입자층 표면에 전자가 다량 존재하여 극성이 증가하므로 리튬 이온에 대한 인력이 증대되고, 리튬 이온 수송 속도가 빨라져 리튬 이온의 플럭스(flux)를 개선하여 덴드라이트(dendrite) 형성을 예방할 수 있다.
- [0090] 일 구체예에 있어서, (S1) 단계에서 형성된 금속 산화물 박막이 (S4) 단계에서 환원됨에 따라 박막의 두께가 증가할 수 있다. 보다 상세하게, 상기 (S1) 단계의 금속 산화물 박막의 두께(L_1)와 (S4) 단계의 환원 금속 산화물을 포함하는 다공성 무기입자층의 두께(L_3)의 비(L_1/L_3)는 0.005 내지 1, 0.01 내지 0.6일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.05 내지 0.3일 수 있다. 상기 두께비를 갖도록 금속 산화물 박막을 환원시켜 다공성 나노 스폰지 구조를 갖는 다공성 무기입자층을 형성할 수 있다.
- [0091] 상기 에이징 공정을 통해 금속산화물을 환원시킴과 동시에 액체 전해질 대비 점도가 높은 편인 겔 폴리머 전해질 조성물이 전극 조립체 내부에 균일하게 분산될 수 있는 시간을 마련할 수 있다. 이에, 후술하는 (S5) 단계를 통해 제조되는 겔 형태의 전해질이 전극과 분리막 사이에만 존재하는 것이 아니라, 분리막 내부, 전극 내부 및 분리막과 각 전극 사이에 균일하게 분포함에 따라, 전지 성능을 향상시키고, 전극과 전해질 간의 계면저항을 낮출 수 있다.
- [0092] 일 구체예에 있어서, 상기 에이징 공정은 0.5 내지 48 시간, 1 내지 24 시간 또는 2 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 에이징 공정 시간이 증가함에 따라 환원되는 금속산화물 입자의 양이 증가할 수 있으나, 본 발명이 에이징 시간에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 일 실시예에 있어서, 상기 (S5) 단계는 20 내지 120 °C, 40 내지 110 °C 또는 50 내지 100 °C의 온도에서 수행

될 수 있으며, 0.1 내지 24 시간, 0.3 내지 18 시간 또는 0.5 내지 12 시간 동안 상기 겔 폴리머 전해질 조성물을 중합할 수 있다. 상기 온도 및 시간에서 개시제가 용이하게 분해되며 고분자 매트릭스 단량체가 중합되어 겔화(gelation)될 수 있다.

[0094] 비한정적이고 구체적인 일 예로, 상기 (S5) 단계 이후, 에이징 공정을 추가적으로 실시할 수 있다. 추가 에이징 공정을 통해 상기 (S5) 단계 이후 고분자 전해질에 남아있는 잔여 미반응 단량체의 중합 반응을 완결하고, 안정화할 수 있다.

[0095] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0096] (실시예 1)

[0097] 도 1에 도시된 바와 같이, 전고체 전지를 제조하였다. 다공성 기재로 12 μm 두께의 폴리에틸렌계 필름을 준비하고, 상기 다공성 기재의 양면에 각각 전자빔 증착법을 이용해 이산화티타늄(TiO_2)을 0.1 내지 100 $\text{\AA}/\text{sec}$ 의 속도로 증착하여, 다공성 기재의 양면에 100 nm 두께의 이산화티타늄(TiO_2) 박막이 형성된 분리막을 제조하였다.

[0098] 양극 및 음극으로서 리튬 호일을 준비하여 상기 양극과 음극을 대면하도록 이격 배치하고, 상기 이산화티타늄 박막이 증착된 다공성 기재를 양극과 음극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하고 상기 전극 조립체 내부에 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물을 충전하였다.

[0099] 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물은 고분자 매트릭스 단량체와 전해액을 혼합하여 제조하였다. 구체적으로, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethylene glycol diacrylate, PEGDA)를 고분자 매트릭스 단량체로 사용하였으며, 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl Carbonate, EMC) 및 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC)가 2 : 4 : 4의 부피비로 혼합된 유기 용매에 1M의 육불화인산리튬(LiPF_6)을 혼합하여 전해액을 제조하였다. 상기 전해액과 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethylene glycol diacrylate, PEGDA)를 9 : 1의 중량비로 혼합하여 12시간 동안 교반하고, 상기 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethylene glycol diacrylate, PEGDA) 100 중량부를 기준으로 1 중량부의 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN) 개시제를 첨가하여 1시간 동안 교반하여 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물을 제조하였다.

[0100] 상기 겔 폴리머 전해질 조성물이 충전된 전극 조립체를 밀봉한 후, 상온에서 2시간 동안 에이징하여 금속산화물 입자를 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하였다.

[0101] 이후, 상기 전극조립체를 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8시간 동안 가온하여 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE) 조성물을 중합해 겔(gel)화된 겔 폴리머 전해질을 형성하였으며, 상온에서 추가 에이징 공정을 통해 중합 반응을 완결시켜 전고체 전지를 제조하였다.

[0102] (실시예 2)

[0103] 분리막 제조 시 다공성 기재의 양면에 이산화티타늄(TiO_2) 대신 산화구리(CuO)를 증착한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0104] (실시예 3)

[0105] 분리막 제조 시 다공성 기재의 양면에 이산화티타늄(TiO_2) 대신 산화니켈(NiO)을 증착한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0106] (비교예 1)

[0107] 도 1에 도시된 바와 같이, 분리막으로 12 μm 두께의 상용 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0108] (비교예 2)

[0109] 리튬 호일 전극과 이산화티타늄 박막을 접촉시켜 이산화티타늄 박막을 환원하지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0110] (비교예 3)

[0111] 도 2에 도시된 바와 같이, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 전극조립체에 겔 폴리머 전해질(Gel polymer

electrolyte, GPE) 조성물이 아닌 액체 전해질을 충전하여, 액체 전해질을 포함하는 리튬 이온전지를 제조하였다.

[0112] 구체적으로, 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl Carbonate, EMC) 및 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC)가 2 : 4 : 4의 부피비로 혼합된 유기용매에 1M의 육불화인산리튬(LiPF₆)을 혼합한 액체 전해질을 전극 조립체에 충전하여 리튬 이온전지를 제조하였다.

[0113] (비교예 4)

[0114] 도 2에 도시된 바와 같이, 분리막으로 12 μ m 두께의 상용 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 것을 제외하고, 비교예 3과 동일한 방법으로 액체 전해질을 포함하는 리튬 이온전지를 제조하였다.

[0115] (비교예 5)

[0116] 다공성 기재의 양면에 이산화티타늄(TiO₂)을 포함하는 슬러리를 도포하고, 건조하여 분리막을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다. 구체적으로, 이산화티타늄(TiO₂)을 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 바인더와 혼합한 후, NMP(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 분산시켜 얻어진 슬러리를 다공성 기재의 양면에 코팅하고, 70 내지 150 $^{\circ}$ C로 건조하여 분리막을 제조하였다.

[0117] (실험예 1) 다공성 무기입자층의 특성 분석

[0118] 실시예 1 및 비교예 2의 방법으로 제조된 전고체 전지의 다공성 무기입자층을 X선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)법을 이용하여 비교 및 분석하였다. X선 광전자 분광 분석은 Thermo Fisher Scientific 사의 K-Alpha+를 사용하여 분석하였으며, 분석 결과는 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0119]

	at %		피크 강도 비(Intensity)
	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺
비교예 2	0	100 %	-
실시예 1	25.1 %	75.3 %	3

[0120] 표 1에 도시된 바와 같이, 비교예 2의 다공성 무기입자층의 경우, 산화수가 3가인 티타늄에 해당하는 피크는 검출되지 않았고, 산화수가 4가인 티타늄에 대한 피크만 검출되었다. 반면, 실시예 1의 다공성 무기입자층은 산화수가 3가인 Ti³⁺에 대한 피크와 산화수가 4가인 Ti⁴⁺에 대한 피크가 공존함에 따라, 티타늄 산화물 입자가 환원되었음을 알 수 있다.

[0121] (실험예 2) 전지 수명 특성 평가

[0122] 전지의 수명 특성을 확인하기 위하여, 1 mA/cm²의 전류 밀도 및 2 mAh/cm²의 전지 용량 조건 하에서 충방전을 실시하였다.

[0123] 도 3은 실험예 2의 방법으로 전지 충방전 시, (a) 실시예 1 및 (c) 비교예 1에 따른 방법으로 제조된 전고체 전지와, (b) 비교예 3 및 (d) 비교예 4에 따른 방법으로 제조된 리튬 이온 전지의 리튬 이온 증착 거동을 도시한 단면도이다. 실시예 1의 전고체 전지 및 비교예 3의 리튬 이온 전지는 다공성 기재의 표면에 다공성 무기입자층이 위치하는데, 미세 기공을 포함하는 나노 다공성 스폰지 구조의 무기입자층을 통해 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)가 보다 더 균일해져 리튬이 음극 표면에 균일하게 증착되었다. 그러나, 비교예 3의 리튬 이온 전지는 액체 전해질을 사용함에 따라, 리튬 이온이 다소 불균일하게 전착되어 실시예 1의 전고체 전지 대비 낮은 안정성을 나타내었다.

[0124] 분리막으로 상용 폴리에틸렌계 필름을 사용한 비교예 1의 전고체 전지 및 비교예 4의 리튬 이온 전지의 경우, 음극 표면에 리튬 이온이 불균일하게 증착되어 단시간 내에 덴드라이트가 급격히 성장하여, 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하지 않는 경우 전지의 수명이 낮은 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 4의 액체전해질을 포함하는 리튬 이온 전지 대비 비교예 1의 전고체 전지에서, 리튬 덴드라이트가 형성되는 속도가 더 느려 액체 전해질을 함유하는 리튬 이온 전지와 비교하여 전고체 전지의 안정성이 높은 것을 알 수 있다.

[0125] 또한, 상기 실험에 2의 방법으로 전지 충방전 시, 과전압(Over potential) 기준(0.3 V)에 도달하는 시간을 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 표 2에 나타내었다.

표 2

[0126]

	시간(h)
실시예 1	257
실시예 2	255
실시예 3	253
비교예 1	173
비교예 2	200
비교예 3	160
비교예 4	106
비교예 5	188

[0127] 측정 결과, 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하지 않는 비교예 1의 전고체 전지는 173 시간 이후 과전압이 급격하게 증가하며 전지 단락이 발생하였다. 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하지 않으며, 액체 전해질을 사용한 비교예 4의 리튬 이온전지는 106 시간 이후 전지 단락이 발생하여 전고체 전지 대비 현저하게 낮은 수명 특성을 나타내었다.

[0128] 그러나, 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하는 실시예 1의 전고체 전지는 257 시간 동안 낮은 과전위에서 전지가 구동되어 수명 특성이 현저하게 향상되었음을 확인하였다. 또한, 실시예 2 및 실시예 3의 전고체 전지와 같이 다공성 무기입자층이 TiO_2 가 아닌 CuO 또는 NiO 를 포함하는 경우에도, 우수한 장기 안정성을 나타내었다.

[0129] 한편, 비교예 2의 경우, 분리막이 환원되지 않은 이산화티타늄 입자를 포함함에 따라, 실시예 1의 전고체 전지 대비 리튬 덴드라이트 억제 효과가 충분하지 않아 약 200 시간 이후 전지 단락이 발생하였다. 액상의 전해질을 포함하는 비교예 3의 리튬 이온 전지는 분리막이 다공성 무기입자층을 포함함에도 불구하고 160 시간 이후 급격하게 과전위가 상승하여 실시예 1 내지 3의 전고체 전지 대비 수명 특성이 열위한 것을 알 수 있다.

[0130] 전자빔 증착이 아닌 이산화티타늄 입자와 바인더를 혼합한 슬러리 용액을 다공성 기재에 도포하여 이산화티타늄 박막을 형성한 비교예 5의 경우, 전기전도도가 매우 낮은 바인더를 포함하여 전지의 부피당 에너지밀도가 매우 낮고, 저항이 증가함에 따라, 실시예 1의 전고체 전지 대비 낮은 성능을 나타내었다.

[0131] 전술한 바와 같이, 다공성 기재의 표면에 환원된 금속 산화물, 리튬 산화물 및 금속 입자를 함유하는 나노다공성 스폰지 구조의 다공성 무기입자층이 위치하는 분리막은 조밀한 미세 기공을 다량 포함하여 다공성 무기입자층이 전고체 전지의 에너지밀도 저하 및 저항 증가를 최소화할 수 있는 부피 및 무게를 갖고, 다공성 무기입자층 내에서 리튬 및 금속 함유 입자가 일정 원자%로 농도구배를 가지면서 존재함에 따라 분리막을 통과해 전극으로 전착되는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 보다 균일하게 하여 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 억제하여 전지 안정성을 증진할 수 있다.

[0132] 이와 동시에, 전지 내부에 전체적으로 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)이 균일하게 분포되어 존재하여, 전극과 전해질 간의 접촉면적이 증가하여 이온전도도가 향상될 뿐만 아니라 전지의 안정성이 보다 더 향상되는 시너지 효과를 제공할 수 있다. 이에, 전지의 발화 및 폭발 가능성을 현저하게 감축하고, 나아가 전지의 발화 및 폭발을 원천적으로 차단하여 전지의 장기 안정성을 극대화할 수 있는 장점이 있다.

[0133] 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.

[0134] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

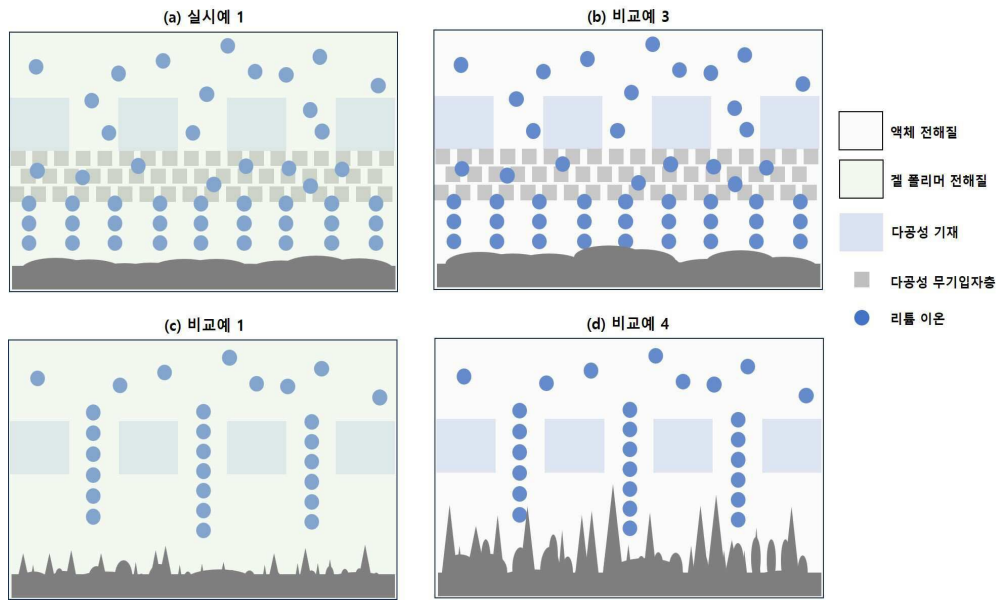
도면1



도면2



도면3



도면4

