



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0051155
(43) 공개일자 2018년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 12/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0148110
(22) 출원일자 2016년11월08일
심사청구일자 2016년11월08일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
유중태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조성주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

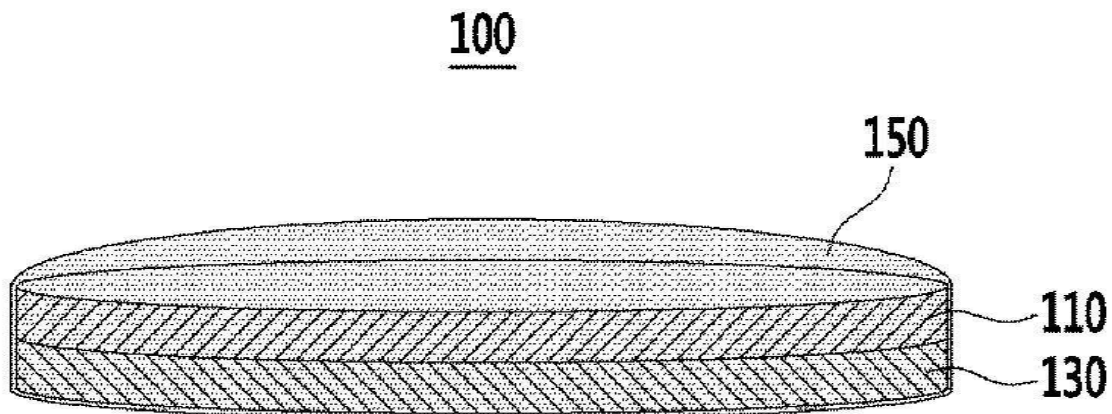
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 전기화학 소자용 보호막, 이의 제조 방법 및 및 이를 포함하는 전기화학 소자

(57) 요약

일 실시예에 따른 전기화학 소자용 보호막은 기재; 상기 기재의 일면과 접촉하는 금속 보호막; 및 상기 기재 및 상기 금속 보호막의 내부 및 표면 중 적어도 하나에 위치하는 전해질층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02E 60/128 (2018.05)

Y02E 60/13 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711027332

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 사물일체형 형상순응 프린터블 전원 시스템

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교

연구기간 2015.05.01~2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

기재;

상기 기재의 일면과 접촉하는 금속 보호막; 및

상기 기재 및 상기 금속 보호막의 내부, 표면 중 적어도 하나에 위치하는 전해질층을 포함하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 2

제1항에서,

상기 전해질층은 상기 기재의 표면 및 내부, 그리고 상기 금속 보호막의 표면 및 내부에 위치하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 3

제1항에서,

상기 금속 보호막은 유기 화합물 및 무기 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 4

제3항에서,

상기 유기 화합물은 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO), 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 5

제3항에서,

상기 무기 화합물은 LiPON, 하이드라이드(hydride)계 화합물, 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물, 나시콘(NASICON)계 화합물, 리시콘(LISICON)계 화합물 및 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 6

제1항에서,

상기 기재는 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 및

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitile), 폴리이소프렌 (polyisoprene), 폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide, PPO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리스틸렌 (poly styene, PS), 및 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 7

제1항에서,

상기 전해질층은 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 아크릴산(acrylic acid), 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl chloride), 아가로스(agarose), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이티드 디메타아크릴레이트(bisphenol A ethocylate dimethaacrylate), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethylacrylate), 메틸 시아노아크릴레이트(methyl cyanoacrylate), 에틸 시아노아크릴레이트(ethyl cyanoacrylate), 에틸 시아노 에톡시아크릴레이트(ethyl cyano ethoxyacrylate), 시아노 아크릴릭엑시드(cyano acrylicacid), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl metacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막.

청구항 8

제1항에서,

상기 금속 보호막의 두께는 약 0.1 탸 내지 약 100 탸인 전기화학 소자용 보호막.

청구항 9

유기 화합물 및 무기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 제1 용액을 기재 상에 도포하여 금속 보호막을 형성하는 단계, 및

상기 기재 및 상기 금속 보호막을 겔고분자를 포함하는 제2 용액에 함침시켜 전해질층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 10

제9항에서,

상기 제1 용액을 상기 기재 상에 도포하는 단계는, 캐스팅(casting)법, 테이프 캐스팅(Tape Casting)법, 딥 코팅(Dip Coating)법, 바 코팅(bar coating)법, 스프레이 코팅(Spray Coating)법, 스핀 코팅(Spin Coating), PVD(physical vapor deposition)의 스퍼터링(sputtering)법, CVD(chemical vapor deposition)의 ALD(atomic layer deposition)법 중 적어도 하나를 이용하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 11

제9항에서,

상기 전해질층은 상기 기재의 표면 및 내부, 그리고 상기 금속 보호막의 표면 및 내부에 위치하는 전기화학 소

자용 보호막의 제조 방법.

청구항 12

제9항에서,

상기 유기 화합물은 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO), 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 13

제9항에서,

상기 무기 화합물은 LiPON, 하이드라이드(hydride)계 화합물, 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물, 나시콘(NASICON)계 화합물, 리시콘(LISICON)계 화합물 및 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 14

제9항에서,

상기 기재는 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리아미드(polyimide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈렌이트(polyethylene naphthalate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리이소프렌 (polyisoprene), 폴리에테르이미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide, PPO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리스티렌 (poly styrene, PS), 및 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 15

제9항에서,

상기 전해질층은 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 아크릴산(acrylic acid), 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl chloride), 아가로스(agarose), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이티드 디메타아크릴레이트(bisphenol A ethocylate dimethaacylate), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethylacrylate), 메틸 시아노아크릴레이트(methyl cyanoacrylate), 에틸 시아노아크릴레이트(ethyl cyanoacrylate), 에틸 시아노 에톡시아크릴레이트(ethyl cyano ethoxyacrylate), 시아노 아크릴릭엑시드(cyano acrylicacid), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl metacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 16

제9항에서,

상기 제1 용액은 약 0.1 wt% 내지 99 wt%의 유기 화합물 또는 무기 화합물을 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 17

제9항에서,

상기 제2 용액은 약 0.1 내지 약 99 wt%의 겔고분자를 포함하는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 18

제9항에서,

상기 금속 보호막은 약 0.1 탸 내지 약 100 탸의 두께로 형성되는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법.

청구항 19

양극;

음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 보호막을 포함하고,

상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나는 금속을 포함하며,

상기 금속은 리튬, 마그네슘, 및 알루미늄 중 적어도 하나이고,

상기 보호막은 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 전기화학 소자용 보호막을 포함하는 전기화학 소자.

청구항 20

제19항에서,

상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나와 상기 보호막은 가교 결합된 전기화학 소자.

청구항 21

제19항에서,

상기 전기화학 소자는, 리튬 전지, 슈퍼커패시터, 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지 중 어느 하나인 전기화학 소자.

청구항 22

제19항에서,

상기 전기화학 소자는 2차 전지인 전기화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 소자용 보호막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬은 에너지 저장 기술 분야에서 우수한 에너지 저장 용량을 가진다. 따라서, 리튬은 리튬 이차전지(Lithium-ion battery), 리튬-황 전지(Lithium-sulfur battery), 리튬 공기 전지(Lithium-air battery) 등에 널리 이용되고 있다.

[0003] 기존에는 수분 또는 외기(특히 산소)에 의한 리튬 전극의 성능 저하를 방지하기 위해 배리어 기능을 하는 분리막을 사용하였다. 이러한 분리막은 리튬 금속의 열화 및 덴드라이트 성장을 억제하는 역할을 하였으나, 이를 포함하는 전지의 부피가 증가하는 문제가 있었다. 또한 분리막과 리튬 전극과의 접촉이 안정적이지 않으며, 이온 전도성을 보유하는 전해질을 추가해야 했다.

[0004] 전기화학 소자에서 이온 전도성을 보유하면서 리튬 금속의 열화를 막고 덴드라이트 성장을 억제할 수 있는 보호막이 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 우수한 이온 전도성을 제공하면서 리튬의 덴드라이트 성장을 억제하고 산소 및 수분에 의한 전극의 열화를 개선하여 전기화학 소자의 성능 및 신뢰성을 향상시키기 위한 전기화학 소자용 보호막을 제공하고자 한다.

[0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자용 보호막은 기재; 상기 기재의 일면과 접촉하는 금속 보호막; 및 상기 기재 및 상기 금속 보호막의 내부, 표면 중 적어도 하나에 위치하는 전해질층을 포함한다.

[0008] 상기 전해질층은 상기 기재의 표면 및 내부, 그리고 상기 금속 보호막의 표면 및 내부에 위치할 수 있다.

[0009] 상기 금속 보호막은 유기 화합물 및 무기 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 유기 화합물은 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO), 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 무기 화합물은 LiPON, 하이드라이드(hydride)계 화합물, 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물, 나시콘(NASICON)계 화합물, 리시콘(LISICON)계 화합물 및 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 기재는 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈렌이트(polyethylene naphthalate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 및

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리이소프렌 (polyisoprene), 폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide, PPO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리스틸렌 (poly styrene, PS), 및 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 전해질층은 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 아크릴산(acrylic acid), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl chloride), 아가로스(agarose), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이티드 디메타아크릴레이트(bisphenol A ethocylate dimethaacylate), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethylacrylate), 메틸 시아노아크릴레이트(methyl cyanoacrylate), 에틸 시아노아크릴레이트(ethyl cyanoacrylate), 에틸 시아노 에톡시아크릴레이트(ethyl cyano ethoxyacrylate), 시아노 아크릴릭엑시드(cyano acrylicacid), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl metacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 금속 보호막의 두께는 약 0.1 탭 내지 약 100 탭일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따른 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법은 유기 화합물 및 무기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 제1 용액을 기재 상에 도포하여 금속 보호막을 형성하는 단계, 및 상기 기재 및 상기 금속 보호막을 겔고분자를 포함하는 제2 용액에 침지시켜 전해질층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0016] 상기 제1 용액을 상기 기재 상에 도포하는 단계는, 캐스팅(casting)법, 테이프 캐스팅(Tape Casting)법, 딥 코팅(Dip Coating)법, 바 코팅(bar coating)법, 스프레이 코팅(Spray Coating)법, 스핀 코팅(Spin Coating), PVD(physical vapor deposition)의 스퍼터링(sputtering)법, CVD(chemical vapor deposition)의 ALD(atomic layer deposition)법 중 적어도 하나를 이용할 수 있다.

[0017] 상기 제1 용액은 약 0.1 wt% 내지 99 wt%의 유기 화합물 또는 무기 화합물을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 제2 용액은 약 0.1 내지 약 99 wt% 의 겔고분자를 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따른 전기화학 소자는 양극; 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 보호막을 포함하고, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나는 금속을 포함하며, 상기 금속은 리튬, 마그네슘, 및 알루미늄 중 적어도 하나이고, 상기 보호막은 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 전기화학 소자용 보호막을 포함한다.

[0020] 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나와 상기 보호막은 가교 결합될 수 있다.

[0021] 상기 전기화학 소자는, 리튬 전지, 수퍼커패시터, 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지 중 어느 하나일 수 있다.

[0022] 상기 전기화학 소자는 2차 전지일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 이상과 같은 실시예에 따른 전기화학 소자용 보호막은 우수한 이온 전도성을 가지면서 리튬의 덴드라이트 성장이 억제되고 산소 및 수분에 의한 전극의 열화가 개선되어, 장치의 성능 및 신뢰성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 일 실시예에 따른 전기화학 소자용 보호막의 개략적인 단면도이다.

도 2는 기재 위에 금속 보호막을 형성한 이미지이다.

도 3은 기재 위에 금속 보호막을 형성한 단면 이미지이다.

도 4는 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 개략도이다.

도 5는 일 실시예 및 비교예에 따른 전기화학 소자의 성능 평가 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0026] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자용 보호막(100)은 기재(110), 기재(110)의 일면과 접촉하는 금속 보호막(130), 그리고 전해질층(150)을 포함한다.
- [0028] 기재(110)는 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate, PMMA), 폴리이미드(polyimide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈렌이트(polyethylene naphthalate), 폴리스ulfon(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리이소프렌 (polyisoprene), 폴리에테르이미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide, PPO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리스티렌 (poly styrene, PS), 및 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 그러나 이에 제한되는 것은 아니고 보호막(100)의 형성에 적절한 어떠한 기재(110)도 사용될 수 있다.
- [0029] 금속 보호막(130)은 기재(110)의 일면과 접촉하며 위치할 수 있다. 금속 보호막(130)의 두께는 약 0.1 내지 약 100 탸 일 수 있다.
- [0030] 금속 보호막(130)은 금속 재질(일 예로, 리튬)의 음극 또는 양극과 마주할 수 있으며, 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 배리어로 기능할 수 있다. 리튬 덴드라이트는 약 6 MPa의 기계적 강도를 가질 수 있으며 금속 보호막의 기계적 강도는 약 6 Mpa 이상일 수 있다. 일 실시예에 따른 금속 보호막(130)은 우수한 기계적 강도를 가짐은 물론 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.
- [0031] 금속 보호막(130)은 유기 화합물 및 무기 화합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 유기 화합물은 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO), 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는 금속 보호막(130)은 그래핀 옥사이드(GO)일 수 있다. 그래핀 옥사이드(GO)는 일반적인 금속보다 가벼우므로, 단위 중량당 에너지 밀도가 높은 그래핀 옥사이드(GO)에 의해, 리튬 이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 약 6 MPa 기계적 강도를 갖는 리튬 덴드라이트 보다 그래핀 옥사이드(GO)의 기계적 강도가 약 30 MPa으로 크기 때문에 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0033] 상기 무기 화합물은 LiPON, 하이드라이드(hydride)계 화합물, 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물, 나시콘(NASICON)계 화합물, 리시콘(LISICON)계 화합물 및 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0034] 일 측에 따르면, 상기 하이드라이드(hydride)계 화합물은 $\text{LiBH}_4\text{-Li}$, Li_3N , Li_2NH , Li_2BNH_6 , $\text{Li}_{1.8}\text{N}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$, LiBH_4 , $\text{Li}_3\text{P-LiCl}$, Li_4SiO_4 , Li_3PS_4 및 Li_3SiS_4 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 일 측에 따르면, 상기 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물은 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 및 $\text{Li}_2\text{S-GeS-Ga}_2\text{S}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 일 측에 따르면, 상기 나시콘(NASICON)계 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 및 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 일 측에 따르면, 상기 리시콘(LISICON)계 화합물은 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 일 측에 따르면, 상기 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물은 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3 (0 < x < 1)$ 및 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 포함하는 것일 수 있고, 구체적으로는, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 및 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 전해질층(150)은 기재(110)의 표면 및 내부, 그리고 금속 보호막(130)의 표면 및 내부 중 적어도 하나에 위치할 수 있다. 일 예로 전해질층(150)은 기재(110)의 표면 및 내부, 그리고 금속 보호막(130)의 표면 및 내부에 모두 위치할 수 있다. 전해질층(150)은 기재(110) 및 금속 보호막(130)을 둘러싸면서 기재(110) 및 금속 보호막(130)의 내부에도 위치할 수 있다.
- [0040] 전해질층(150)은 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 아크릴산(acrylic acid), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올(polyvinyl chloride), 아가로스(agarose), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이티드 디메타아크릴레이트(bisphenol A ethocylate dimethaacrylate), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethylacrylate), 메틸 시아노아크릴레이트(methyl cyanoacrylate), 에틸 시아노아크릴레이트(ethyl cyanoacrylate), 에틸 시아노 에톡시아크릴레이트(ethyl cyano ethoxyacrylate), 시아노 아크릴릭엑시드(cyano acrylicacid), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl metacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 전해질층(150)은 전술한 겔 고분자를 약 1 내지 99 wt%로 포함할 수 있다.
- [0041] 전해질층(150)은 후술할 음극 또는 양극의 표면과 연결된 가교 결합을 가질 수 있다. 음극 또는 양극 중 적어도 하나, 금속 보호막(130) 및 기재(110)는 전해질층(150)에 의해 하나로 엮일 수 있다.
- [0042] 기존 리튬 전극은 평면상의 집전체 상에 리튬 포일을 부착시켜 제조하고, 리튬 덴드라이트를 방지하기 위해 보호막이 형성된 분리막을 제조하여 순차적으로 포개어 놓고 전해액을 주입하여 제조하였다. 그러나, 충방전 동안의 전극의 부피변화에 따라 보호막을 포함하는 분리막과 리튬 포일 사이가 이격되는 문제가 있었다.
- [0043] 그러나 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 보호막(130)을 포함하는 기재(110)는 음극 또는 양극 중 적어도 하나와 전해질층(150)에 의해 직접적으로 결합되어 전술한 분리 현상이 일어나지 않으면서 리튬 이차전지의 안전성 및 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 이하에서는 전기화학 소자용 보호막의 제조 방법에 대해 설명한다. 앞서 설명한 보호막을 제조하는 방법 중 하나이다. 이에, 상기 방법에 의해 제조되는 보호막의 최종 물성에 관한 설명은 생략하고, 상기 각 단계의 특징을 설명하기로 한다.
- [0045] 기재(110) 위에 유기 화합물 및 무기 화합물 중 어느 하나를 제1 용액을 도포 및 건조하여 금속 보호막(130)이

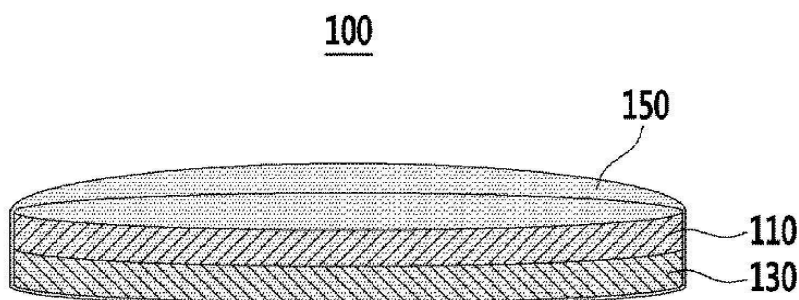
형성된다.

- [0046] 상기 제1 용액을 상기 기재 상에 도포하는 단계는, 캐스팅(casting)법, 테이프 캐스팅(Tape Casting)법, 딥 코팅(Dip Coating)법, 바 코팅(bar coating)법, 스프레이 코팅(Spray Coating)법, 스핀 코팅(Spin Coating), PVD(physical vapor deposition)의 스퍼터링(sputtering)법, CVD(chemical vapor deposition)의 ALD(atomic layer deposition)법 중 적어도 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 이때, 상기 기재(110)가 기공을 포함하는 경우, 상기 제1 용액은 상기 기재(110) 내부의 기공에 함침되면서 기재(110)의 표면에도 균일하게 위치할 수 있다.
- [0048] 상기 유기 화합물은 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO), 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 무기 화합물은 LiPON, 하이드라이드(hydride)계 화합물, 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물, 나시콘(NASICON)계 화합물, 리시콘(LISICON)계 화합물 및 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 제1 용액 내에 포함되는 유기 화합물 및 무기 화합물 중 어느 하나의 함량은 약 0.1 내지 약 99wt%일 수 있다.
- [0051] 기재(110) 상에 형성되는 금속 보호막(130)은 기재(110)의 일면과 접촉하며 약 0.1 내지 약 100 탸 의 두께로 형성될 수 있다. 일 예로, 금속 보호막은 약 800 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0052] 다음, 기재(110) 및 금속 보호막(130)을 제2 용액에 함침시킨다.
- [0053] 제2 용액은 전해질층(150)을 형성하며, 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethyl acrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 아크릴산(acrylic acid), 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올(polyvinyl chloride), 아가로스(agarose), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethylene glycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이티드 트리아크릴레이트(trimethylolpropane-ethocylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트(bisphenol A ethocylate dimethaacylate), 카르복시에틸 아크릴레이트(carboxyethylacrylate), 메틸 시아노아크릴레이트(methyl cyanoacrylate), 에틸 시아노아크릴레이트(ethyl cyanoacrylate), 에틸 시아노 에톡시아크릴레이트(ethyl cyano ethoxyacrylate), 시아노 아크릴릭엑시드(cyano acrylicacid), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl metacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0054] 전술한 겔고분자는 제2 용액에 대해 약 0.1 내지 약 99 wt%로 포함될 수 있다. 일 예로 전술한 겔고분자는 제2 용액에 대해 약 5 wt% 함량 포함될 수 있다.
- [0055] 그리고 나서, 제2 용액이 함침된 기재(110) 및 금속 보호막(130)에 대해 광 가교 공정(일 예로, UV 가교 공정)을 진행하여 전해질층(150)을 형성한다. 이로써 전기화학 소자용 보호막(100)이 제조된다.
- [0056] 또한 광 가교 공정을 실시하는 단계 이전에, 후술할 전기화학 소자의 전극과 접촉시킬 수 있으며, 이후에 광 가교 공정을 실시할 수 있다. 이에 따르면 보호막(100)과 전극(음극 또는 양극)은 가교 결합될 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 따른 전기화학 소자는 양극, 음극, 그리고 양극 및 음극 사이에 위치하는 보호막을 포함하며, 상기 보호막은 전술한 보호막일 수 있으며 양극 및 음극은 통상의 기술과 같을 수 있다.
- [0058] 상기 전기화학 소자는, 리튬 전지, 수퍼커패시터, 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지로, 2차 전지일 수 있다.

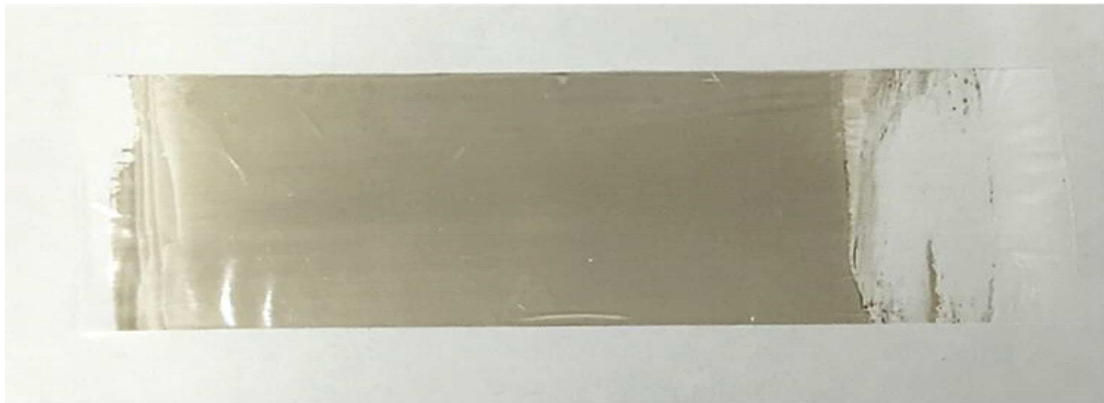
- [0059] 리튬 이차 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 이에 대한 상세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0060] 이하에서 도 2 및 도 3을 참조하여 일 실시예에 따른 보호막을 살펴본다. 도 2는 기재 위에 금속 보호막이 형성된 이미지이고, 도 3은 기재 위에 금속 보호막이 형성된 단면 이미지이다.
- [0061] 우선 도 2 및 3을 참조하면, 폴리에틸렌(PE) 재질의 기재(110) 위에 금속 보호막(130)을 코팅한 이미지이다. 구체적으로 금속 보호막(130)은 0.5 wt%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 분산액을 이용하여 약 800 nm의 두께로 형성된 층이다. 도 4에 나타난 바와 같이 1 마이크로미터 이하의 두께로 금속 보호막이 안정적으로 기재 위에 형성됨을 확인하였다.
- [0062] 이하에서 도 4 및 도 5를 참조하여 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 충전 및 방전 사이클 특성을 설명한다.
- [0063] 일 실시예에 따른 전기화학 소자는, 도 2 및 도 3에서 제조된 기재 및 금속 보호막을 상기 제2 용액에 함침시키고, 이를 리튬 금속(전극)의 표면 위에 올린 후 광 가교를 진행한 실시예이다.
- [0064] 이때 제2 용액은 5 wt%의 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA)를 포함한다. 또한 상기 광 가교 공정은 UV 광 가교 공정이다.
- [0065] 이와 같이 제조된 보호막 및 전극의 두 쌍을 도 4에 도시된 바와 같이 포개어 2차 전지를 제조하고 전지의 성능을 평가하였다.
- [0066] 도 5를 참조하면, 일 실시예에 따라 금속 보호막(그래핀 옥사이드)을 포함하는 보호막의 경우 기재만을 포함하는 보호막에 비해 소자 내의 분극 형상이 억제되며 안정된 신뢰성을 나타냄을 확인하였다. 즉 기계적 강도와 원활한 이온 이동성을 가지는 전기화학 소자의 제공이 가능함을 확인하였다.
- [0067] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0068] 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

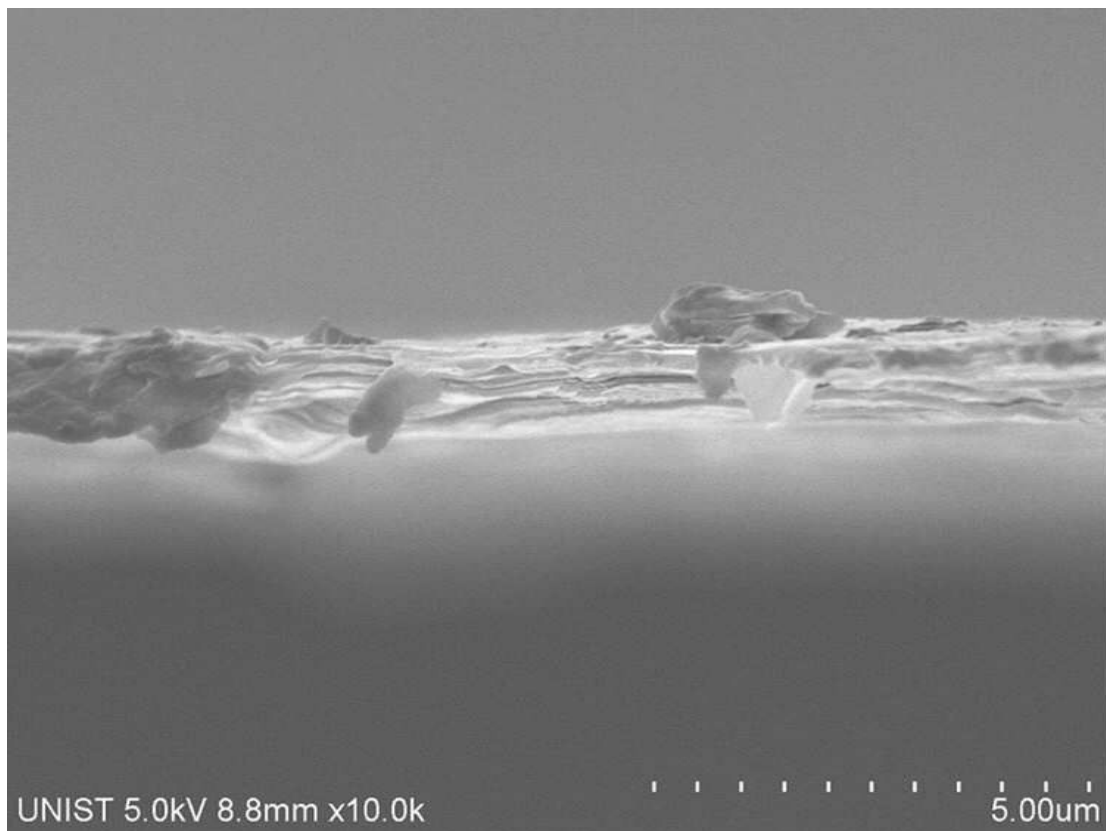
도면1



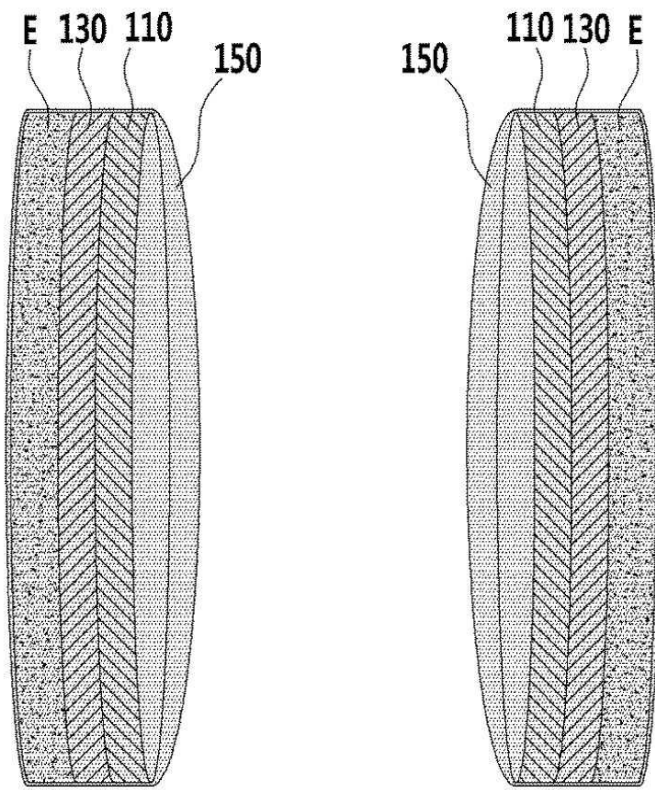
도면2



도면3



도면4



도면5

