

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0071981
(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 50/417 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/451 (2021.01)
H01M 50/46 (2021.01) H01M 50/489 (2021.01)
H01M 50/491 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0158182

(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 22 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 음극 안정성 향상을 위한 유기기 혼성 분리막을 포함하는 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 음극; 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하며, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막; 및 상기 다공성 무기입자층 상에 위치하는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte)층;을 포함하며, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질층 간의 계면 안정성을 향상시켜 우수한 내구성 및 장기 안정성을 제공하고, 리튬 이온의 균일한 플럭스(flux)를 유도하여 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 50/451 (2023.08)
H01M 50/46 (2021.01)
H01M 50/489 (2023.08)
H01M 50/491 (2021.01)

(72) 발명자

조예령

충청남도 아산시 음봉면 월암로 233-12

김제연

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전6길 13-1, 신
안빌 201호

류산들

경기도 수원시 장안구 경수대로994번길 46

임지양

제주특별자치도 제주시 조천읍 신촌2길 12

김선희

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전8길 91, 다운
B동 206호

정용주

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

명세서

청구범위

청구항 1

음극;

상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극;

상기 음극과 양극 사이에 위치하며, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막; 및

상기 다공성 무기입자층 상에 위치하는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte)층;을 포함하며,

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

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질층의 두께는 0.1 내지 100 μm 인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질층은 고분자 매트릭스 및 전해액을 함유하는 것인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층의 일부는 상기 다공성 기재의 기공 내부로 함입된 것인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 5

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, 리튬 폴리머 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층의 두께는 0.1 내지 300 nm인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 나노다공성 스폰지인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

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

청구항 9

제8항에 있어서,

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

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대한 피크 및 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존하는, 리튬 폴리머 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

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

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자를 더 함유하는, 리튬 폴리머 전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

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

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 금속으로 티타늄을 포함하는 것인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 앵커링제(Anchoring agent)인, 리튬 폴리머 전지.

청구항 17

(S1) 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막을 제조하는 단계;

(S2) 상기 다공성 무기입자층 상에 고분자 전해질 조성물을 도포하는 단계;

(S3) 음극, 양극 및 상기 고분자 전해질 조성물이 도포된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 제조하는 단계; 및

(S4) 상기 고분자 전해질 조성물을 겔(gel)화하여 고분자 전해질층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 폴리머 전지 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 (S4) 단계는 상기 전극 조립체에 전해액을 주입하여 수행되는 것인, 리튬 폴리머 전지 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 (S1) 단계는,

(S11) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; 및

(S12) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계;를 포함하는 방법으로 수행되는 것인, 리튬 폴리머 전지 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 (S11) 단계는 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행되는 것인, 리튬 폴리머 전지 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 (S12) 단계는 상기 금속 산화물과 리튬 박막을 접촉시키는 것인, 리튬 폴리머 전지 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 음극 안정성 향상을 위한 유무기 혼성 분리막을 포함하는 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조 방법에 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, 겔 폴리머 전해질은 종래의 액체 전해질에서 발생하는 폭발 및 발화의 위험으로부터 비교적 자유롭고, 고분자를 포함하여 유연성 및 공정 작업성이 향상되며 높은 전기화학 안정성을 갖는 장점이 있다. 그러나, 다공성 기재의 표면에 겔 폴리머 전해질을 직접 도포하는 경우, 겔 폴리머 전해질에 의해 분리막이 구겨지는 문제로 인해 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질 간의 계면 저항이 증가할 뿐만 아니라 전지의 내구성이 떨어져 수명 특성 또한 저하되는 문제가 있다. 심지어, 장기간 사용 시에는 겔 폴리머 전해질이 팽윤되어 전지로부터 겔 폴리머 전해질이 박리되어 전지의 열화가 발생할 위험이 있다.

[0005] 이에, 전지의 충방전시 생성되는 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시키고, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있음과 동시에 겔 폴리머 전해질과 분리막 사이의 계면 안정성을 향상시켜 전지의 내구성 및 장기 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 폴리머 전지의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로, 분리막을 통과하는 리튬 이온의 균일한 플럭스(flux)를 유도함에 따라 전극 표면에서 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조방법은 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

[0008] 나아가, 겔 폴리머 전해질과 분리막 사이의 계면 안정성을 향상시켜 전지의 내구성 및 장기 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지는 음극; 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하며, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막; 및 상기 다공성 무기입자층 상에 위치하는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte)층;을 포함하며, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질층의 두께는 0.1 내지 100 μm 일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질층은 고분자 매트릭스 및 전해액을 함유하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층의 일부는 상기 다공성 기재의 기공 내부로 함입된 것일 수 있다.

[0013] 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.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층의 두께는 0.1 내지 500 nm일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 나노다공성 스폰지일 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 피크 및 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] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자를 더 함유할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 금속으로 티타늄을 포함할 수 있다.

- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 앵커링제(Anchoring agent)일 수 있다.
- [0025] 본 발명은 상술한 리튬 폴리머 전지의 제조방법을 포함한다.
- [0026] 본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지 제조방법은 (S1) 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막을 제조하는 단계; (S2) 상기 다공성 무기입자층 상에 고분자 전해질 조성물을 도포하는 단계; (S3) 음극, 양극 및 상기 고분자 전해질 조성물이 도포된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 제조하는 단계; 및 (S4) 상기 고분자 전해질 조성물을 겔(gel)화하여 고분자 전해질층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 (S4) 단계는 상기 전극 조립체에 전해액을 주입하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계는, (S11) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; 및 (S12) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계;를 포함하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 (S11) 단계는 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시예에 있어서, 상기 (S12) 단계는 상기 금속 산화물과 리튬 박막을 접촉시키는 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 박막은 상기 음극, 양극 또는 이들의 조합일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 리튬 폴리머 전지 및 이의 제조방법은 분리막을 통과하는 리튬 이온의 균일한 플럭스(flux)를 유도함에 따라, 전극 표면에서 리튬의 불균일한 전착에 의한 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 또한, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 나아가, 겔 폴리머 전해질층과 분리막 사이의 계면 안정성을 향상시켜 전지의 내구성 및 장기 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬 폴리머 전지의 분리막 및 겔 폴리머 전해질층을 도시한 모식도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 리튬 폴리머 전지를 도시한 모식도이다.
- 도 3(a)는 비교예 1에 따른 리튬 폴리머 전지의 분리막 표면 및 도 3(b)는 실시예 1에 따른 리튬 폴리머 전지에 포함된 겔 폴리머 전해질층의 표면을 관측한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 대칭형 리튬 폴리머 전지의 수명 특성을 평가한 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 LFP 반쪽 리튬 폴리머 전지의 사이클 성능을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명의 리튬 금속 음극 안정성 향상을 위한 유무기 혼성 분리막을 포함하는 리튬 폴리머 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

- [0040] 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.
- [0041] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [0042] 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.
- [0043] 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.
- [0044] 한편, 겔 폴리머 전해질은 액상 전해액에서 발생하는 폭발 및 발화의 위험으로부터 비교적 자유롭고, 고분자를 포함하여 유연성 및 공정 작업성이 향상되며 높은 전기화학 안정성을 갖는 장점이 있다. 그러나, 분리막의 다공성 기재 표면에 겔 폴리머 전해질을 형성하는 경우, 겔 폴리머 전해질에 의해 다공성 기재가 구겨지는 문제가 있다. 이로 인해 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질 간의 계면 저항이 증가할 뿐만 아니라 전지의 내구성이 저하되어 수명 특성 또한 저하되는 문제가 있다.
- [0045] 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 전해질층과 분리막 사이의 계면 안정성을 향상시키고, 우수한 내구성 및 장기 안정성을 갖는 리튬 폴리머 전지를 개발하는데 이르렀다.
- [0046] 본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지는 음극; 상기 음극과 대향하여 이격배치된 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하며, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막; 및 상기 다공성 무기입자층 상에 위치하는 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte)층;을 포함하며, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유한다.
- [0047] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)층은 극성기를 갖는 고분자 매트릭스 및 전해액을 함유하는 것일 수 있다.
- [0048] 겔 폴리머 전해질층은 고분자 매트릭스에 액체 전해질이 분산됨에 따라 액체의 확산성과 고체의 응집성을 모두 보유하고 있어 액체 전해질에 비견하는 높은 이온전도도($\sim 10^{-3}$ S/cm)와 더불어 고체의 우수한 기계적 안정성을 나타내고, 휘발성 및 반응성이 낮으며 전기화학적 안정성이 높은 장점이 있다. 그러나, 겔 형태의 겔 폴리머 전해질층은 다공성 기재와 직접적으로 접촉 시 기계적 안정성이 급격히 저하되고, 장기간 사용 시에는 액체 전해액이 함침된 고분자 매트릭스가 팽윤되어 분리막으로부터 겔 폴리머 전해질층이 박리되어 전지의 열화가 발생할 위험이 있다.
- [0049] 이에, 본 발명의 리튬 폴리머 전지는 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질층 사이에 다공성 무기입자층이 위치하여 겔 폴리머 전해질층의 기계적 안정성을 현저하게 향상시키고, 상기 다공성 무기입자층의 일부는 다공성 기재의 기공에 함입되어 존재하여 다공성 무기입자층이 겔 폴리머 전해질층과 다공성 기재간의 접촉력을 향상시키는 앵커링제(anchoring agent)로 작용할 수 있다. 이에 장기간 사용시에도 겔 폴리머 전해질층이 분리막으로부터 박리될 가능성을 현저히 낮추어 전지의 내구성을 향상시킴에 따라, 우수한 수명특성 및 안정성을 제공할 수 있다.
- [0050] 보다 상세하게 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 다공성 무기입자층의 일부는 다공성 기재의 기공에 함입되어 다공성 무기입자층이 앵커링제(anchoring agent)로 작용할 수 있다. 앵커링제(anchoring agent)의 역할을 하는 다공성 무기입자층은 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질층 간의 접촉력을 향상시켜 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질층 간의 계면 안정성을 향상시키므로 리튬 폴리머 전지의 물성이 향상되고, 높은 기계적 내구성을 제공할 수 있다. 또한, 겔 폴리머 전해질의 박리로 인한 전지 열화를 방지할 수 있어 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0051] 구체적으로, 고분자 매트릭스는 폴리염화비닐(Polyvinylchloride, PVC), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP) 및 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl metacrylate, PMMA)를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 전해액은 리튬염 및 유기용매를 포함하고, 전해액은 당업자에게 공지된 것으로 제한없이 사용될 수 있다. 예시적으로 전해액은 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BCl_4^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 를 포함하는 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬염을 포함할 수 있으며, 보다 구체적인 예로, 전해액은 질산리튬(LiNO_3), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0053] 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 상기 고분자 매트릭스, 리튬염 및 유기용매의 구체 종류에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질층의 두께는 0.1 내지 100 μm , 0.5 내지 80 μm 또는 1 내지 50 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위에서 액체 전해질에 비견하는 이온전도도를 가짐과 동시에 우수한 내구성을 제공할 수 있다.
- [0055] 분리막이 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 다공성 무기입자층을 포함함에 따라, 겔 폴리머 전해질층의 내구성 및 안정성을 향상시킬 뿐만 아니라 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들어 음극에 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 리튬 금속 이차전지는 장기 안정성이 우수할 뿐만 아니라 수명 특성, 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 우수한 장점이 있다.
- [0056] 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 리튬 폴리머 전지의 전극인 리튬 금속과 화학반응을 하여 생성된 것일 수 있다.
- [0057] 보다 구체적으로, 다공성 무기입자층 제조 시 금속 산화물 입자가 부분적으로 환원되어 다공성 무기입자층이 금속 산화물 입자를 더 함유할 수 있다. 다공성 무기입자층이 환원 금속 산화물과 금속 산화물을 함유함에 따라, 표면에 전자가 다량 존재하여 극성이 증가하여 리튬 이온에 대한 인력이 증대되고, 리튬 이온 수송 속도가 빨라져 리튬 이온의 플럭스(flux)를 개선하여 덴드라이트(dendrite) 형성을 예방할 수 있다.
- [0058] 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_3O_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.
- [0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 입자들의 평균 입경은 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 각 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.

[0062] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층의 두께는 0.1 내지 300 nm, 0.5 내지 200 nm 또는 1 내지 100 nm 일 수 있다. 상기 두께범위에서 분리막이 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 할 뿐만 아니라, 다공성 무기입자층이 앵커링제(anchoring agent)로 작용하여 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질층 간의 접촉력을 향상시키고, 다공성 무기입자층에 의해 전지의 저항 증가 및 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있는 부피를 가져 전지 성능 향상에 유리하다.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] 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.

- [0070] 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.
- [0071] 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.
- [0072] 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.
- [0073] 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.
- [0074] 일 구체예에 있어서, 상기 다공성 기재 및 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막의 두께는 5 내지 150 μm , 5 내지 80 μm 또는 5 내지 30 μm 일 수 있다. 전술한 바와 같이, 분리막이 상기 두께 범위에서 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있다.
- [0075] 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 리튬 금속으로 이루어진 호일 형태이거나 집전체 상에 위치한 리튬 금속을 압연하여 제조된 형태일 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0076] 본 발명의 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.
- [0077] 본 발명은 상술한 리튬 폴리머 전지의 제조방법을 포함한다. 이를 상술함에 있어, 음극, 양극, 분리막 및 겔 폴리머 전해질층은 앞서 상술한 리튬 폴리머 전지와 동일 내지 유사함에 따라, 본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지 제조방법은 앞서 리튬 폴리머 전지에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0078] 본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지 제조방법은 (S1) 다공성 무기입자층을 포함하는 분리막을 제조하는 단계; (S2) 상기 분리막의 적어도 일면에 고분자 전해질 조성물을 도포하는 단계; (S3) 음극, 양극 및 상기 고분자 전해질 조성물이 도포된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 제조하는 단계; 및 (S4) 상기 고분자 전해질 조성물을 겔(gel)화하여 고분자 전해질층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0079] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계는 (S11) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; 및 (S12) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계;를 포함하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0080] 상기 (S11) 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 (S12) 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.
- [0081] 습식법의 경우, 금속 산화물을 전기전도도가 극도로 낮은 바인더와 혼합함에 따라 전지 에너지 밀도가 저하되고 분리막 두께가 증가하여 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 전지의 수명이 떨어질 수 있다.
- [0082] 일 실시예에 있어서, 상기 (S11) 단계에서, 금속 산화물 입자의 증착 속도는 0.1 내지 200 Å/0.1 내지 150 Å 또는 0.1 내지 100 Å일 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.
- [0083] 일 실시예에 있어서, 상기 (S12) 단계는 상기 금속 산화물 입자와 리튬 박막을 접촉시켜 금속 산화물 입자를 환

원시키는 것일 수 있다. 환원제를 추가적으로 첨가할 필요 없이 간단한 공정으로 백색의 금속 산화물 입자가 화학반응을 통해 환원되어 흑색의 환원 금속 산화물 입자를 형성할 수 있다.

- [0084] 보다 상세하게, 상기 리튬 박막은 리튬 폴리머 전지의 전극일 수 있다. 다공성 기재 상에 증착된 금속 산화물 입자와 리튬 폴리머 전지의 전극을 접촉시키면 금속 산화물 입자와 리튬 폴리머 전지의 전극이 화학반응을 하여 환원 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 생성할 수 있다.
- [0085] 이때, 상기 화학반응은 전지의 제조 공정 중 화성 공정에서 일어날 수 있으며, 구체적으로는 상기 화성 공정 중 전지를 일정 온도 및 습도로 유지하는 공정인 에이징(aging) 공정에서 일어날 수 있다. 보다 구체적인 일 예로, 에이징 공정 전에는 상기 다공성 무기입자층은 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.
- [0086] 상기 에이징 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.
- [0087] 구체적이고 비한정적인 일 예로, 에이징(aging) 공정은 0.5 내지 48 시간, 1 내지 24 시간 또는 2 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 에이징(aging) 공정 시간이 증가함에 따라 환원되는 금속산화물 입자의 양이 증가할 수 있으나, 본 발명이 에이징(aging) 시간에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0088] 일 구체예에 있어서, (S11) 단계에서 형성된 금속 산화물 박막이 (S12) 단계에서 환원됨에 따라 박막의 두께가 증가할 수 있다. 보다 상세하게, 상기 (S11) 단계의 금속 산화물 박막의 두께(L_1)와 (S12) 단계의 환원 금속 산화물을 포함하는 다공성 무기입자층의 두께(L_2)의 비(L_1/L_2)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.
- [0089] 일 실시예에 있어서, 상기 (S2) 단계는 다공성 무기입자층 상에 겔 폴리머 전해질 조성물을 도포하여 수행될 수 있으며, 상기 겔 폴리머 전해질 조성물은 고분자 매트릭스를 유기용매에 분산시킨 슬러리일 수 있다. 슬러리를 사용하여 다공성 무기입자층 표면에 겔 폴리머 전해질 조성물을 간단한 방법으로 코팅할 수 있다.
- [0090] 일 구현예에 있어서, 상기 유기용매는 메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2pyrrolidone, NMP), 디메틸아세트아미드(N,N-dimethyl acetamide, DMAc), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 아세토니트릴(acetonitrile ACN), 아세톤(acetone) 및 에틸아세테이트(ethyl acetate)를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 또한, 상기 (S2) 단계는 닥터 블레이드(doctor blade), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 전사 코팅, 분무 코팅(spray coating), 바 코팅(bar coating), 플로우 코팅(flow coating), 나이프 코팅(Knife coating), 롤 코팅(roll coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 딥 코팅(dip coating) 및 커튼 코팅(Curtain Coating)을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있으나, 본 발명이 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며 당업계에 기 공지된 방법으로 슬러리를 도포하여도 무방하다.
- [0092] (S3) 단계에서 음극, 금속산화물 상에 겔 폴리머 전해질 조성물이 도포된 다공성 기재 및 양극을 순차적으로 적층하여 전극 조립체를 제조할 수 있다.
- [0093] 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.
- [0094] 전극조립체를 제조한 이후, (S4) 단계에서, 상기 전극 조립체에 전해액을 주입하여 겔 폴리머 전해질층을 형성할 수 있다. 겔 폴리머 전해질 조성물이 액상의 전해질과 만나 겔(gel) 형태로 전환되어 박막(layer) 형태의 겔 폴리머 전해질층을 제조할 수 있다. 이때, 겔 폴리머 전해질층은 겔(gel) 형태를 나타냄과 동시에 내부에 전해

액을 함유하고 있어, 고체 상태의 전해질이 갖는 높은 내구성과 액체 전해질이 갖는 높은 이온전도도를 모두 보유할 수 있다.

[0095] 또한, 다공성 기재 상에 직접 겔 폴리머 전해질 조성물을 도포하는 것이 아닌, 다공성 무기입자층 상에 겔(gel) 형태의 겔 폴리머 전해질층을 형성함에 따라 겔 폴리머 전해질층에 의해 분리막이 구겨지거나 주름이 생성되지 않을 수 있어 제조되는 분리막의 내구성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0096] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0097] (실시예 1) Li/Li 대칭형 리튬 폴리머 전지 제조

[0098] 도 2에 도시된 바와 같이, 리튬 폴리머 전지를 제조하였다. 다공성 기재로 12 μm 두께의 폴리에틸렌계 필름을 준비하였다. 상기 다공성 기재의 양면에 각각 전자빔 증착법을 이용해 이산화티타늄(TiO_2)을 0.1 내지 100 $\text{\AA}$ /sec의 속도로 증착하여, 다공성 기재의 양면에 100 nm 두께의 이산화티타늄(TiO_2) 박막이 형성된 분리막을 제조하였다.

[0099] 상기 이산화티타늄 박막 상에 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP)를 N-메틸-2-피롤리돈(1-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP) 용매에 분산시킨 겔 폴리머 전해질 조성물을 도포하였다.

[0100] 양극 및 음극으로서 리튬 호일을 준비하여 상기 양극과 음극을 대면하도록 이격 배치하고, 상기 겔 폴리머 전해질 조성물이 도포된 분리막을 양극과 음극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 이후, 상기 전극조립체를 상온에서 2시간 동안 에이징(aging) 공정을 통해 리튬 호일 전극과 이산화티타늄(TiO_2) 박막을 접촉시켜 다공성 무기입자층을 형성하고, 상기 전극 조립체를 전해액으로 충전하여 겔 폴리머 전해질 조성물이 겔(gel)화됨에 따라 겔 폴리머 전해질층을 형성하여 대칭형 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0101] 전해액은 디메톡시에탄(Dimethoxy Ethane, DME) : 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether, DGM) : 1,3-디옥솔란(1,3-Dioxolane, DOL)이 3 : 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매에 0.3 M의 질산리튬(LiNO_3) 및 1M의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI)를 혼합하여 제조하였다.

[0102] (실시예 2) LFP 반쪽전지 제조

[0103] 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하되, 양극으로 리튬인산철(LiFePO_4)를 사용하였다.

[0104] 구체적으로, 양극으로 리튬인산철(LiFePO_4)을 사용하고, 다공성 폴리에틸렌 필름의 일면에 이산화티타늄 박막을 형성한 후, 상기 이산화티타늄 박막과 음극이 대면하도록 이격 배치하여 분리막이 음극과 대향하는 일면에만 다공성 무기입자층을 형성하였다.

[0105] (실시예 3)

[0106] 분리막 제조 시 이산화티타늄(TiO_2) 대신 산화구리(CuO)를 전자빔 증착법으로 증착한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0107] (실시예 4)

[0108] 분리막 제조 시 이산화티타늄(TiO_2) 대신 산화니켈(NiO)을 전자빔 증착법으로 증착한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머전지를 제조하였다.

[0109] (비교예 1)

[0110] 분리막으로 12 μm 두께의 상용 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0111] (비교예 2)

[0112] 분리막으로 12 μm 두께의 상용 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0113] (비교예 3)

[0114] 리튬 호일 전극과 이산화티타늄 박막을 접촉시켜 이산화티타늄 박막을 환원시키지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0115] (비교예 4)

[0116] 리튬 호일 전극과 이산화티타늄 박막을 접촉시켜 이산화티타늄 박막을 환원시키지 않는 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0117] (실험예 1) 분리막 표면 분석

[0118] 실시예 1 및 비교예 1의 방법으로 리튬 폴리머 전지 제조 시, 각각 겔 폴리머 전해질층 및 분리막의 표면을 FE-SEM(JSM-7500F, JEOL Ltd.)으로 관측하여 도 3에 도시하였다. 보다 구체적으로, 도 3(a)는 비교예 1의 리튬 폴리머 전지에 포함된 분리막의 표면을 관측한 FE-SEM 이미지이며, 도 3(b)는 실시예 1의 리튬 폴리머 전지에서, 분리막 상에 코팅된 겔 폴리머 전해질층의 표면을 관측한 FE-SEM 이미지이다.

[0119] 도 3을 참조하면, 다공성 기재를 분리막으로 사용한 비교예 1의 분리막은 기공이 표면에 드러나 있는 반면, 실시예 1의 경우, 비교예 1과 달리 나노 다공성 스펀지 구조를 갖는 다공성 무기입자층이 형성되었으며, 상기 다공성 무기입자층 상에 겔 폴리머 전해질층이 균일한 두께로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0120] (실험예 2) 다공성 무기입자층의 특성 분석

[0121] 실시예 1 및 비교예 3의 방법으로 제조된 리튬 폴리머 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

[0122]

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

[0123] 표 1에 도시된 바와 같이, 비교예 3의 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.

[0124] (실험예 3) 전지 수명 특성 평가

[0125] 전지의 수명 특성을 확인하기 위하여, 대칭형 리튬 폴리머 전지를 1.5 mA/cm²의 전류밀도 하에서 충방전을 실시하여 과전압(Over potential) 기준에 도달하는 시간을 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 표 2에 도시하였다.

표 2

[0126]

	과전압(V)	시간(h)
실시예 1	0.3	1100
실시예 3	0.3	1097
실시예 4	0.3	1094
비교예 1	0.5	800
비교예 3	0.5	821

[0127] 평가 결과, 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하는 실시예 1의 리튬 폴리머 전지는 1100 시간 동안 매우 안정적으로 구동되었을 뿐만 아니라 0.3 V의 낮은 과전위 값을 나타내어 수명 특성이 매우 우수함을 알 수 있다. 반면, 비교예 1의 리튬 폴리머 전지의 경우, 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하지 않음에 따라, 800 시간 이후 0.5 V의 높은 과전압을 나타내며 단락이 발생하였다. 다공성 무기입자층이 환원되지 않은 티타늄 산화물을 포함

하는 비교예 3의 리튬 폴리머 전지 또한 821 시간 내에 0.5 V의 과전압을 나타내어 실시예 1 대비 낮은 수명 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0128] 다공성 무기입자층에 TiO_2 가 아닌 CuO 또는 NiO 를 증착시킨 실시예 3 및 실시예 4의 리튬 폴리머 전지 또한, 각각 1097 시간 및 1094 시간 동안 0.3 V의 낮은 과전위를 나타내어, 장기 안정성이 현저하게 높은 것을 확인하였다.

[0129] (실험예 3) 전지 사이클 성능 평가

[0130] 충전 용량 및 방전 용량이 각각 1 C인 조건에서 LFP 반쪽 리튬 폴리머 전지의 사이클 성능을 평가하여 도 4 및 표 3에 도시하였다.

표 3

[0131]

	사이클	쿨롱 효율
실시예 2	200	98 %
비교예 2	200	79 %
비교예 4	200	82 %

[0132] 도 4 및 표 3에 도시된 바와 같이, 비교예 2의 리튬 폴리머 전지의 경우, 다공성 무기입자층을 포함하지 않아 150 사이클 이상 진행될수록 쿨롱 효율이 저하되어 200 사이클 이후에는 쿨롱 효율이 79 %로 급격히 효율이 낮아지는 양상을 나타내었다. 도 4에 도시되지는 않았으나, 다공성 무기입자층이 환원되지 않은 티타늄 산화물을 포함하는 비교예 4의 경우에도 낮은 사이클 성능 및 쿨롱 효율을 나타내었다. 반면, 실시예 2의 리튬 폴리머 전지는 200 사이클 동안 높은 용량을 유지할 뿐만 아니라 쿨롱 효율 또한 98 %로 높게 유지되어 장시간 충방전을 지속함에도 우수한 성능을 나타내었다.

[0133] 전술한 바와 같이, 다공성 기재의 표면에 환원된 금속 산화물, 리튬 산화물 및 금속 입자를 함유하는 나노다공성 스폰지 구조의 다공성 무기입자층이 위치하는 리튬 폴리머 전지용 분리막은 조밀한 미세 기공을 다량 포함하고, 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 증가시킬 수 있다. 동시에, 다공성 무기입자층이 리튬 폴리머 전지의 에너지밀도 저하 및 저항 증가를 최소화할 수 있는 부피 및 무게를 가짐에 따라 충방전을 반복함에도 우수한 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 가질 수 있다.

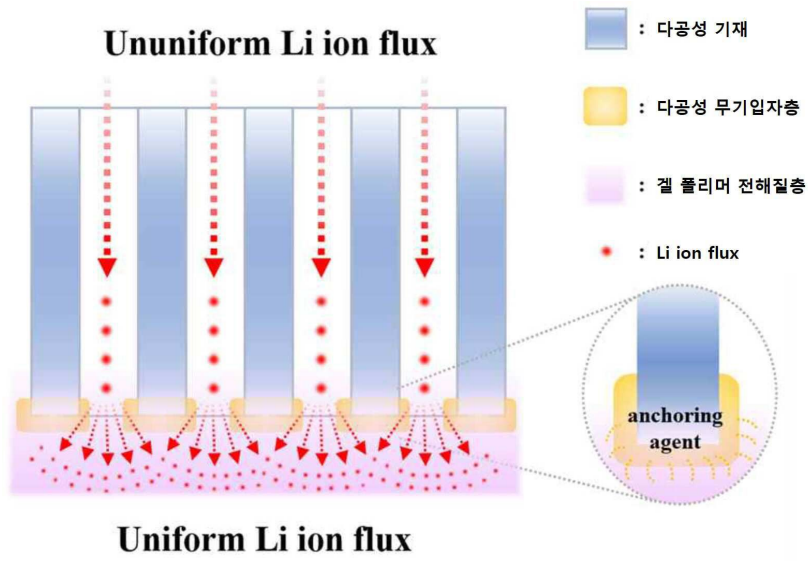
[0134] 나아가, 다공성 무기입자층이 기공 내부로 일부 함입됨에 따라 다공성 무기입자층이 앵커링제(anchoring agent)와 같이 작용함에 따라, 다공성 기재와 겔 폴리머 전해질층 간의 접착력을 향상시켜 계면 안정성이 증대될 수 있다. 이에, 겔 폴리머 전해질층의 기계적 내구성을 향상시킬 수 있고, 장시간 전지를 구동함에도 겔 폴리머 전해질층의 팽윤으로 인한 전지 열화를 방지할 수 있어 장기 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0135] 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.

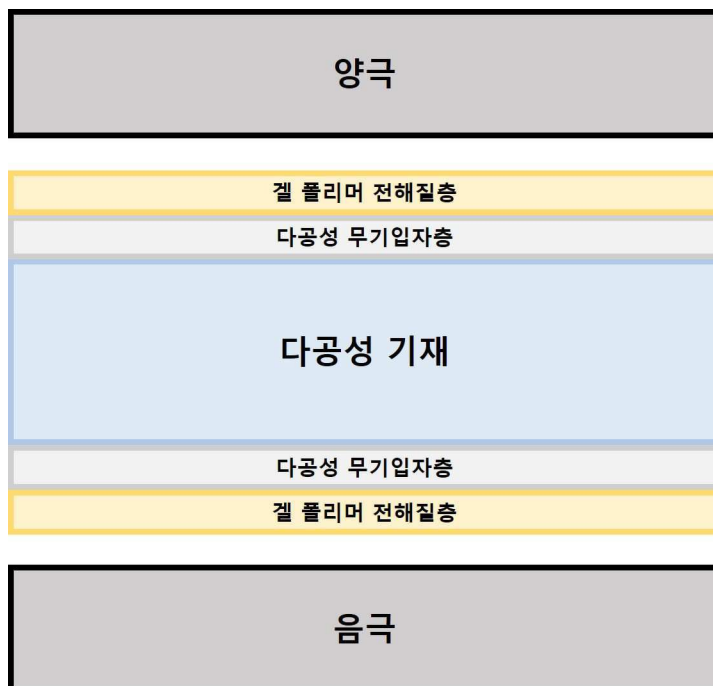
[0136] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

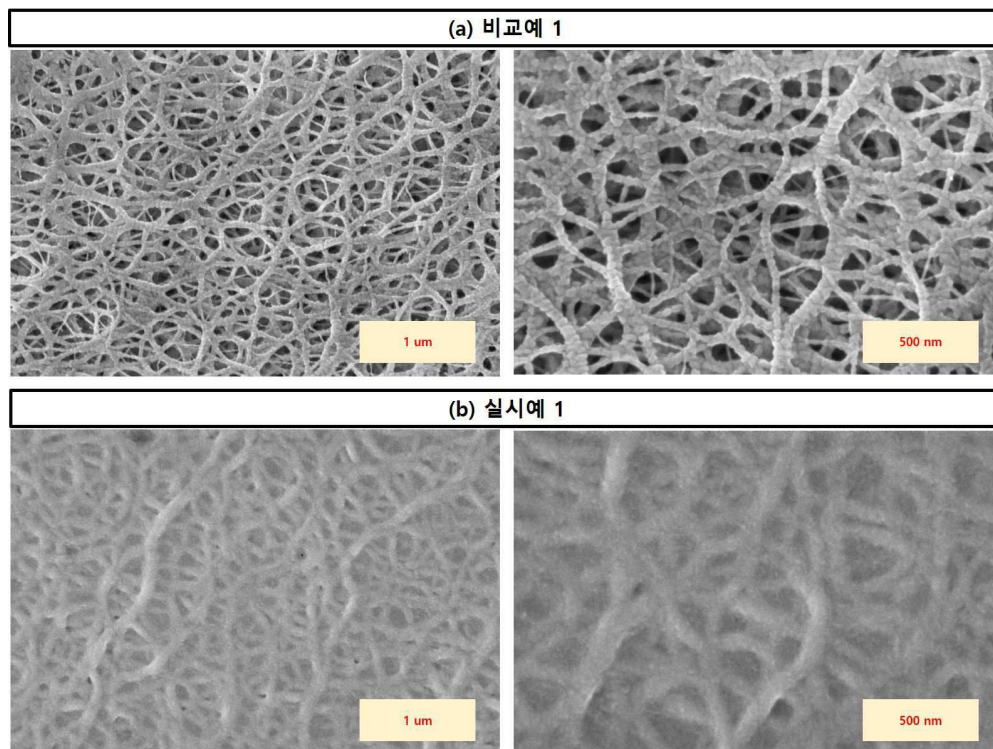
도면1



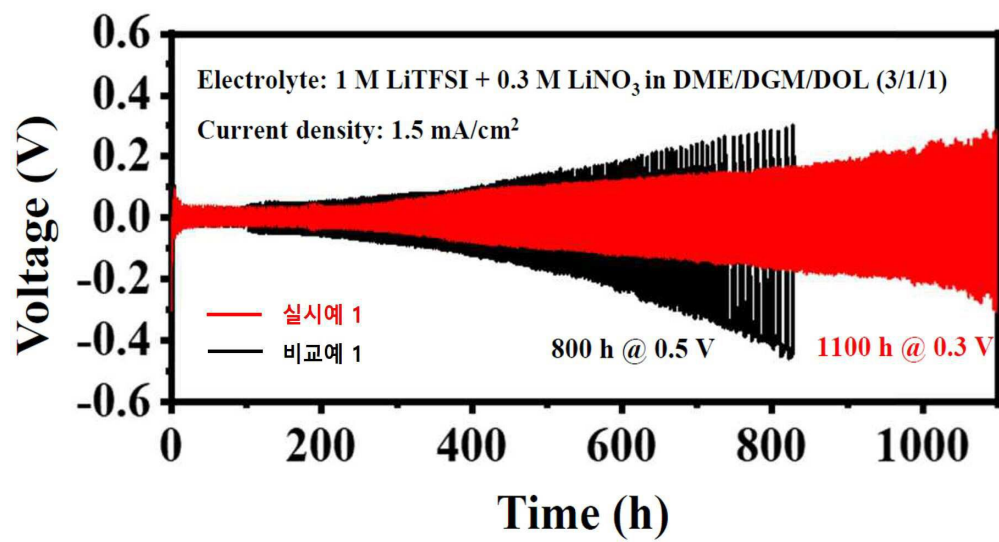
도면2



도면3



도면4



도면5

