



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0045330
(43) 공개일자 2022년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0127911
(22) 출원일자 2020년10월05일
심사청구일자 2020년10월05일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최성호
대전광역시 유성구 가정로 141(장동)
이민형
경기도 화성시 동탄청계로 303-33(청계동, 모아미
래도아파트), 1103동 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

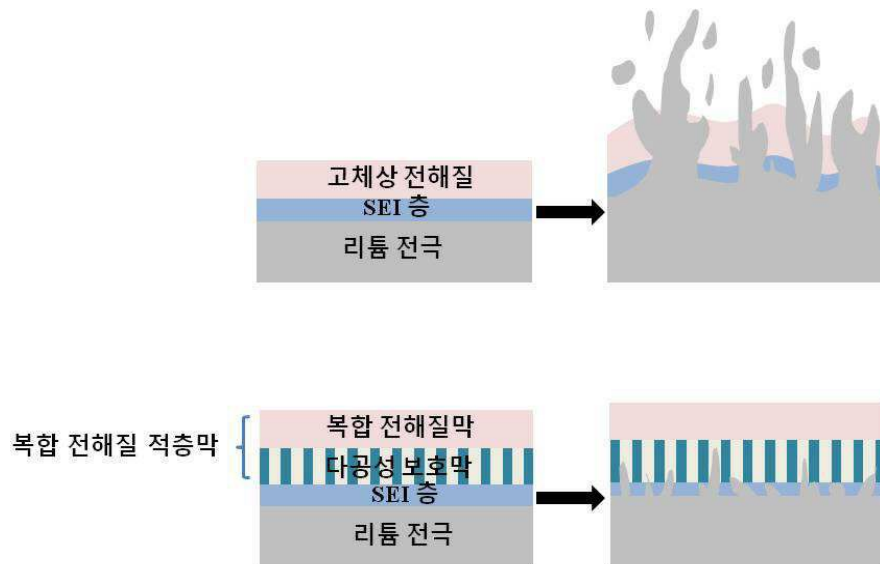
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막은 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하며, 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

웅유엔 당 트루

경기도 수원시 영통구 덕영대로1673번길 8-11(영통동)

강영구

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

박혜민

대전광역시 유성구 가정로 141(장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116958
과제번호	KS2022-00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	한국화학연구원연구운영비지원(R&D)
연구과제명	독립형(Off-grid) 에너지 변환 · 저장 융합소재 기술
기 여 율	25/100
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	0000002002
과제번호	SKM2002
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	한국화학연구원연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명	직접 가교형 전고상 고분자 전해질 기반의 복합전해질 및 복합전극 소재 기술 개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104239
과제번호	20192611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	d-오비탈의 소자적, 기하학적 제어(4/6)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2017.09.01 ~ 2023.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및

상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하며,

상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 벌집구조는 다각형 벌집구조인 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 다각형의 중심 및 상기 중심에서 가장 가까운 한 변까지의 거리가 200 nm 이하인 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 다각형 벌집구조 중 육각형 및 오각형 구조가 차지하는 비율이 80% 이상인 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 보호막의 기공 벽에 평균크기 200 내지 300 nm의 기공을 포함하는 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 보호막의 평균 두께는 2 내지 15 μm 인 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 7

제1항에 있어서,

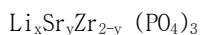
상기 다공성 보호막은 산화알루미늄을 포함하는 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 인산염계 고체 전해질인 것인 복합 전해질 적층막:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 $0 < x < 2$, $0 < y < 1$ 이다).

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 폴리에틸렌 옥사이드 (poly(ethylene oxide); PEO) 및 폴리프로필렌 옥사이드 (poly(propylene oxide); PPO)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트(Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 가교제를 더 포함하는 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 복합 전해질막은 상기 고분자 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 고체 전해질 20 내지 60 중량부를 포함하는 것인 복합 전해질 적층막.

청구항 12

리튬 전극; 및

상기 전극 상에 위치하는 복합 전해질 적층막;을 포함하며,

상기 복합 전해질 적층막은 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하고,

상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지.

청구항 13

a) 고체 전해질 분말 및 고분자 전해질을 혼합하여 복합 전해질 전구체를 제조하는 단계;

b) 상기 전구체를 열경화하여 복합 전해질막을 제조하는 단계; 및

c) 상기 복합 전해질막 및 다공성 보호막을 적층하는 단계;를 포함하며,

상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말은 졸-겔법에 의해 합성된 것인 복합 전해질 적층막의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 b) 단계의 열경화 온도는 50 내지 150℃인 것인 복합 전해질 적층막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 상기 복합 전해질 적층막은 복합 전해질막 및 벌집구조 형상의 다공성 보호막이 적층된 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 긴 사이클 수명으로 대표적인 에너지 저장장치로 사용되고 있다. 최근에는 휴대폰, 노트북, 전기자동차 등의 휴대 및 이동을 요구하는 IT 소자의 대표 에너지원으로 사용되고 있다.
- [0003] 현재 리튬이차전지에 사용되는 액체 전해질은 리튬이온 활성화 및 전기화학적 물성은 우수하지만, 충방전 전압 범위가 상대적으로 제한적이라 에너지밀도가 한계치에 다다른 상태이다. 나아가, 외부 충격에 취약하여 폭발, 누수 등의 안정성의 문제가 지적되고 있어 IT 소자에 적용 한계점이 있다.
- [0004] 이에, 외부 충격에 안전한 고체상 전해질이 필요한데, 대표적으로 세라믹 고체 전해질을 들 수 있다. 세라믹 기반 전해질은 최대 10^{-2} S/cm 수준의 이온전도도를 나타내며, 화학적 및 기계적 안정성이 우수한 장점을 가지고 있으나, 높은 가압/가열 공정이 필요하고, 상대적으로 취성이 큰 고체상이며 유연성이 없기 때문에 계면 접촉에 의한 계면저항이 높은 문제가 있다.
- [0005] 고분자 기반 전해질의 경우에는 상온에서의 낮은 이온전도도 및 탄성이 감소되는 단점이 있으며, 특히 리튬이차전지에서 리튬 수지상 성장으로 인한 단락으로 사이클 안정성의 문제가 있다.
- [0006] 따라서, 세라믹 또는 고분자 기반 고체전해질에 존재하는 문제를 동시에 해결할 수 있으면서도, 각 단일 소재의 장점을 최대한 유지할 수 있으며, 특히 리튬 수지상 성장 억제에 의한 사이클 안정성을 향상시킬 수 있는 고체 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) KR 10-2003296 B1 (2019.07.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 높은 이온전도도를 가지면서 기계적 강도가 높아 외부의 충격으로부터 안전하고 전기화학적 특성이 우수한 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 우수한 기계적 및 전기화학적 특성을 가지면서도, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 사이클 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은
- [0011] 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및
- [0012] 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하며,
- [0013] 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 벌집구조는 다각형 벌집구조일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 다각형의 중심 및 상기 중심에서 가장 가까운 한 변까지의 거리가 200 nm 이하 일 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 다각형 벌집구조 중 육각형 및 오각형 구조가 차지하는 비율이 80% 이상일 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 다공성 보호막의 기공 크기는 평균크기 200 내지 300 nm의 기공을 포함할 수 있다.

- [0018] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 다공성 보호막의 평균 두께는 2 내지 15 μm 일 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 다공성 보호막은 산화알루미늄을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $\text{Li}_x\text{Sr}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$
- [0023] (상기 화학식 1에서 $0 < x < 2$, $0 < y < 1$ 이다).
- [0024] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 고분자 전해질은 폴리에틸렌 옥사이드 (poly(ethylene oxide); PEO) 및 폴리프로필렌 옥사이드 (poly(propylene oxide); PPO) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 고분자 전해질은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 가교제를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 복합 전해질막은 상기 고분자 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 고체 전해질 20 내지 60 중량부를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 또한
- [0028] 리튬 전극; 및
- [0029] 상기 전극 상에 위치하는 복합 전해질 적층막;을 포함하며,
- [0030] 상기 복합 전해질 적층막은 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하고,
- [0031] 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지를 제공한다.
- [0032] 본 발명은 또한
- [0033] a) 고체 전해질 분말 및 고분자 전해질을 혼합하여 복합 전해질 전구체를 제조하는 단계;
- [0034] b) 상기 전구체를 열경화하여 복합 전해질막을 제조하는 단계; 및
- [0035] c) 상기 복합 전해질막 및 다공성 보호막을 적층하는 단계;를 포함하며,
- [0036] 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 고체 전해질 분말은 졸-겔법에 의해 합성된 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 b) 단계의 열경화 온도는 50 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막은 우수한 기계적 안정성 및 높은 이온전도도를 나타내는 장점이 있다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막은 나노기공을 포함하고 있어, 이온전도성 물질인 리튬 이온의 원활한 이동을 위한 통로를 제공하여, 충방전 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0041] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막은 전극 표면에서의 리튬 덴드라이트 성장을 억제하거나 형성된 덴드라이트를 특정 형상으로의 성장을 유도하여, 내부 단락을 방지할 수 있으며, 나아가 우수한 사이클 안정성을 나타내는 장점이 있다.
- [0042] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서

기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명에 따른 복합 전해질 적층막에 의해 리튬 텐드라이트의 성장을 억제하는 원리를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다각형 벌집구조를 가지는 다공성 보호막의 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 원형 벌집구조를 가지는 다공성 보호막의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 4 및 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 충방전 성능을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 충방전 성능을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0045] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량 % 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [0047] 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.
- [0048] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0049] 또한, 본 명세서의 용어, '실질적으로'는 특정된 요소, 재료 또는 공정과 함께 열거되어 있지 않은 다른 요소, 재료 또는 공정이 발명의 적어도 하나의 기본적인 기술적 사상에 허용할 수 없을 만큼의 현저한 영향을 미치지 않는 양 또는 정도로 존재할 수 있는 것을 의미한다.
- [0050] 본 발명은 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하며, 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지용 복합 전해질 적층막을 제공한다.
- [0051] 리튬이차전지의 충방전 과정 중 가장 큰 문제점은 텐드라이트의 성장이다. 특히, 음극 소재로 리튬을 사용하는 리튬이차전지인 경우, 충방전 과정에서 상기 전극 표면에 생성되는 리튬 텐드라이트가 성장하면서 양극에 닿아, 내부 단락을 일으키게 되는데 이러한 현상은 결국 리튬이차전지의 사이클 수명 감소와 직접적으로 연관된다. 앞서 서술한 바와 같이, 고분자 기반 전해질인 경우, 상술한 리튬 텐드라이트 성장으로 인한 사이클 안정성 저하 문제가 심각하게 발생하는 문제가 존재한다. 한편, 세라믹 기반 고체 전해질은 낮은 유연성으로 인해 계면 접촉에 의한 계면저항이 매우 높아 충방전 성능이 감소되는 문제가 있다.
- [0052] 하지만, 본 발명에 따른 복합 전해질 적층막은 상기 이종소재의 복합화 및 상기 복합화된 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 통해, 단일 소재인 고체 또는 고분자 전해질에 존재하는 상술한 문제점을 동시에 해결할 수 있으며, 뛰어난 사이클 안정성을 나타낸다.
- [0053] 구체적으로, 상기 다공성 보호막은 벌집구조의 다공성 형상을 가지는 절연성 필름으로, 60% 이상, 좋게는 70% 내지 80%의 다공성을 가지며, 기공이 수직방향으로 발달된 벌집구조를 가질 수 있다. 상기 다공성 보호막이 적층된 복합 전해질막을 통해, 복합 전해질 적층막의 기계적 강도 및 내화화성을 증가시킬 수 있다. 이때, 상기 벌집구조는 다각형 벌집구조이며, 상기 다각형의 중심 및 상기 중심에서 가장 가까운 한 변까지의 거리가 200

nm 이하, 종계는 25 내지 100 nm, 더욱 종계는 25 내지 50 nm 일 수 있다. 상기 범위에서 리튬이차전지의 반복적인 충방전에 의해 생성되는 덴드라이트를 상기 벌집구조의 기둥형상으로 성장되도록 유도할 수 있어, 상기 덴드라이트와 전극과의 직접적인 접촉을 막아, 내부 단락의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0054] 상기 다각형 벌집구조 중 육각형 및 오각형 구조가 차지하는 비율이 80% 이상, 종계는 85%, 더욱 종계는 90%일 수 있다. 상술한 다각형 벌집구조를 포함하는 다공성 보호막을 통해, 균일한 리튬이온 플럭스 (flux)를 조성하여, 전극 표면에서 리튬이온의 불균일한 이동에 따른 불균형적인 리튬금속 증착과 성장, 즉 덴드라이트의 형성을 현저히 줄일 수 있다.

[0055] 상기 벌집구조의 기둥 벽에는 평균 크기 50 내지 300 nm, 종계는 100 내지 300 nm, 더욱 종계는 200 내지 300 nm의 기공을 포함할 수 있다. 상기 다공성 보호막은 상기 범위의 나노기공 기둥 벽을 포함하는 벌집구조의 형상을 가짐으로써, 리튬이차전지의 충방전과정에서 이동하는 이온전도물질인 리튬이온의 효율적인 이동통로를 생성시켜, 이온전도도 향상 효과를 나타낼 수 있다. 이때, 상기 기둥 벽의 기공율은 40 내지 80%, 종계는 50 내지 80%일 수 있다.

[0056] 상기 다공성 보호막은 리튬과 반응성이 없으며, 기둥 벽의 기공 크기 및 보호막의 두께 조절이 용이한 측면에서 산화알루미늄을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 보호막은 평균 두께 2 내지 20 μm , 종계는 2 내지 18 μm , 더욱 종계는 2 내지 15 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 복합 전해질막 및 다공성 보호막의 계면저항을 감소시킬 수 있음과 동시에, 리튬 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0057] 상기 복합 전해질막은 하기 화학식 1로 표시되는 고체 전해질 및 고분자 전해질이 복합화된 상태일 수 있으며, 구체적으로 상기 고분자 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 고체 전해질 20 내지 60 중량부, 종계는 20 내지 50, 더욱 종계는 20 내지 40 중량부를 포함할 수 있다.

[0058] [화학식 1]

[0059] $\text{Li}_x\text{Sr}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$

[0060] (상기 화학식 1에서 $0 < x < 2$, $0 < y < 1$ 이다).

[0061] 상기 고분자 전해질은 친수성 고분자일 수 있으며, 바람직하게 폴리알킬렌 옥사이드 (poly(alkylene oxide))일 수 있다. 구체적인 예로, 폴리에틸렌 옥사이드 (poly(ethylene oxide); PEO) 및 폴리프로필렌 옥사이드 (poly(propylene oxide); PPO)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0062] 구체적으로, 상기 인산염계 고체 전해질 및 상기 고분자 전해질은 상기 복합 전해질막 내에 서로 가교된 상태로 존재할 수 있으며, 이때, 상기 고분자 전해질은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 가교제를 더 포함할 수 있다.

[0063] 본 발명은 또한 리튬 전극; 및 상기 전극 상에 위치하는 복합 전해질 적층막;을 포함하며, 상기 복합 전해질 적층막은 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막; 및 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하고, 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬이차전지를 제공한다.

[0064] 구체적으로, 상기 리튬 전극은 리튬이차전지의 음극일 수 있으며, 상기 음극 상에 복합 전해질 적층막을 포함할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 리튬 전극 상에 고체상 전해질, 예를 들면 세라믹 또는 고분자 기반 전해질과 같은 단일 소재 기반 고체상 전해질을 포함하는 경우, 충방전 반복에 따라 음극 표면에서 생성되는 리튬 덴드라이트가 나뭇가지 형태의 결정으로 불규칙적으로 성장되는 문제가 발생한다. 이러한 비정상적인 결정의 성장은 결국 전극의 부피팽창 등을 유발해 전지의 안전성을 떨어뜨리며, 나아가, 내부 단락에 의해 전지의 수명을 현저히 감소시킨다.

[0065] 그러나, 본 발명에 따른 고체 전해질 및 고분자 전해질을 포함하는 복합 전해질막 및 상기 복합 전해질막 상에 적층된 다공성 보호막을 포함하는 복합 전해질 적층막을 포함하는 경우, 상기 단일 소재 기반 고체상 전해질 대비 우수한 전기화학적 및 기계적 안정성은 물론, 전극 표면에서의 덴드라이트 형성을 억제할 수 있으며, 나아가, 덴드라이트가 형성되더라도, 상기 벌집구조의 기둥형상으로 성장하도록 유도할 수 있어, 사이클 안정성

을 현저히 향상시킬 수 있다.

- [0066] 상기 리튬 전극은 리튬 금속 또는 리튬 합금일 수 있으며, 구체적으로 리튬-알루미늄 합금일 수 있다.
- [0067] 상기 리튬이차전지는 상기 복합 전해질 적층막 사이에 두며, 상기 리튬 전극과 이격되어 배치되는 양극을 더 포함할 수 있다. 상기 양극은 리튬 전이금속 산화물을 양극활물질로 포함할 수 있으며, 구체적으로 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이면 크게 제한하지 않지만, 비한정적인 예로, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 를 들 수 있다.
- [0068] 본 발명은 또한 a) 고체 전해질 분말 및 고분자 전해질을 혼합하여 복합 전해질 전구체를 제조하는 단계; b) 상기 전구체를 열경화하여 복합 전해질막을 제조하는 단계; 및 c) 상기 복합 전해질막 및 다공성 보호막을 적층하는 단계;를 포함하며, 상기 다공성 보호막은 벌집 (honeycomb) 구조의 형상을 가지는 절연성 필름인 것인 리튬 이차전지용 복합 전해질 적층막의 제조방법을 제공한다.
- [0069] 상기 a) 단계는 복합 전해질 전구체를 제조하는 단계로, 고체 전해질 분말 및 고분자 전해질을 상온에서 혼합하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 고체 전해질 분말 및 상기 고분자 전해질의 중량비는 1: 0.2 내지 1: 0.8, 총계는 1: 0.2 내지 1: 0.6 일 수 있다. 이때, 상기 고분자 전해질은 친수성 고분자일 수 있으며, 바람직하게 폴리알킬렌 옥사이드 (poly(alkylene oxide))일 수 있다. 구체적인 예로, 폴리에틸렌 옥사이드 (poly(ethylene oxide); PEO) 및 폴리프로필렌 옥사이드 (poly(propylene oxide); PPO)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0070] 상기 고분자 전해질은 상기 고분자 전해질 100 중량부에 대하여, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 a) 단계의 고체 전해질 분말은 졸-겔법에 의해 합성된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 고체 전해질 분말은 하기 화학식 1로 표시되는 인산염계 고체 전해질일 수 있다.
- [0072] [화학식 1]
- [0073] $\text{Li}_x\text{Sr}_y\text{Zr}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$
- [0074] (상기 화학식 1에서 $0 < x < 2$, $0 < y < 1$ 이다).
- [0075] 구체적으로, 상기 고체 전해질 분말의 제조방법은 리튬염, 스트론튬 (Sr) 및 지르코늄 (Zr) 전구체, 및 용매를 반응시켜 고체 전해질 전구체를 수득하는 제1단계; 및 상기 전구체를 열처리하여 고체 전해질 분말을 수득하는 제2단계를 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 열처리는 산소 조건 및 200 내지 1200℃에서 2 내지 30시간 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 200 내지 800℃, 총계는 300 내지 600℃에서 2 내지 10시간, 총계는 2 내지 8시간 동안 1차 열처리를 수행한 후, 600 내지 1200℃, 총계는 800 내지 1200℃에서 15 내지 30시간, 총계는 20 내지 30시간 동안 2차 열처리를 수행할 수 있으며, 승온속도는 2 내지 10 °C/min로 진행할 수 있다.
- [0077] 이때, 상기 리튬염은 LiNO_3 , LiCH_3COO , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 상기 용매는 유기산 또는 에탄올 용매일 수 있으며, 구체적인 예로, 시트르산 (citric acid), 2-메톡시에탄올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 b) 단계는 복합 전해질막을 제조하는 단계로, 상기 a) 단계에서 제조된 복합 전해질 전구체를 50 내지 150℃, 총계는 80 내지 150℃, 더욱 총계는 80 내지 130℃에서 2 내지 10시간, 총계는 2 내지 8시간동안 열경화를 통해 이루어질 수 있다.
- [0079] 상기 c) 단계는 제조된 복합 전해질막 및 다공성 보호막을 적층하는 단계로, 구체적으로 리튬 전극과 직접 접촉

이 되도록 다공성 보호막을 기저막으로 배치하고, 그 위에 상기 b) 단계에서 제조된 복합 전해질막을 적층 한 후, 불활성 분위기 및 80 내지 200℃, 종계는 80 내지 150 ℃ 조건에서 0.5 내지 3시간, 종계는 0.5 내지 2시간 동안의 가압을 통해 적층된 다공성 보호막과 복합 전해질막 계면의 우수한 접촉성을 유도할 수 있다. 상기 조건에서 다공성 보호막 및 상기 복합 전해질막 사이의 계면저항을 현저히 줄일 수 있어, 높은 이온전도도 뿐만 아니라, 사이클 안정성을 현저히 증가시킬 수 있다. 이때, 상기 다공성 보호막은 벌집구조의 형상을 가지는 절연성 필름일 수 있으며, 구체적으로, 리튬과 반응성이 없으며, 기둥 벽의 기공 크기 및 보호막의 두께 조절이 용이한 측면에서 산화알루미늄을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 벌집구조의 기둥 벽에는 평균 크기 50 내지 300 nm, 종계는 100 내지 300 nm, 더욱 종계는 200 내지 300 nm의 기공을 포함하며, 상기 보호막의 평균 두께는 2 내지 20 μm , 종계는 2 내지 18 μm , 더욱 종계는 2 내지 15 μm 일 수 있다.

[0080] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0081] 단계 1: 고체 전해질의 제조

[0082] 시트르산 10.51 g을 증류수 250 mL에 첨가하여 제조한 용매를 80℃까지 가열하였다. 다음, 리튬나이트레이트 0.84 g, 질산스트론튬 0.22 g, 지르코늄옥시클로라이드 팔수화물 6.31 g 및 인산암모늄 3.49 g을 첨가하여 10분간 교반시킨 후 겔화를 위해 에틸렌글리콜 2.79 mL를 첨가 후 1시간 반 동안 반응시켰다. 다음, 상기 용액을 150℃에서 건조시켜 수득한 파우더를 알루미늄 보트에 넣고 산화로를 사용하여 5 ℃/min의 승온속도로 1차 500℃에서 6시간, 2차 1000℃에서 24시간 동안 산소 분위기에서 열처리를 하여 ($\text{Li}_{1.2}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$)을 제조하였다.

[0083] 단계 2: 고분자 전해질의 제조

[0084] 수평균 분자량 500인 폴리(에틸렌 글리콜)다이메틸 에테르 (Poly(ethylene glycol) dimethyl ether) 0.6 g에 (폴리(에틸렌 글리콜)다이메틸 에테르와 비스페놀에이 에톡실레이트 다이아크릴레이트의 에틸렌 옥사이드의 몰수: 리튬 이온의 몰수 = 20: 1)이 되도록 비스(트리플루오로메테인)술폰이미드 리튬 솔트 (Bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt) 을 넣어 60℃에서 리튬 염이 완전히 녹을 때까지 충분히 용해 및 교반시켰다.

[0085] 상기 용액의 온도가 상온으로 떨어지면 수평균 분자량 688인 비스페놀에이 에톡실레이트 다이아크릴레이트 (Bisphenol A ethoxylate diacrylate) 0.4g과 개시제 0.04g을 첨가한 후 충분히 교반시켜 고분자 전해질 용액을 제조하였다. 이 때 개시제는 터트 뷰틸 퍼옥시네오데카노에이트 (Tert-Butyl peroxyneodecanoate) 75 중량%, 나프타(페트로리움) (Naphtha (petroleum)), 하이드로트리티드 헤비 (hydrotreated heavy) 25 중량%를 함유하고 있다.

[0086] 단계 3: 복합 전해질 용액의 제조

[0087] 상기 단계 2에서 제조된 고분자 전해질 및 가교제가 60 : 40 중량비로 혼합된 혼합물 100 중량부에 대하여, 상기 단계 1에서 제조된 고체 전해질 40 중량부를 혼합하여 복합 전해질 용액을 제조하였다. 이때, 가교제는 폴리(에틸렌 글리콜)다이메틸 에테르 (Poly(ethylene glycol) dimethyl ether): 비스페놀에이 에톡실레이트 다이아크릴레이트 (Bisphenol A ethoxylate diacrylate) 가 6: 4 중량비로 혼합된 상태이다.

[0088] 단계 4: 복합 전해질막의 제조

[0089] 테프론 페트리 디쉬에 상기 단계 3에서 제조된 복합 전해질 용액을 부은 다음, 100℃에서 3시간 동안 경화시켜 평균두께 500 μm 의 복합 전해질 막을 제조하였다.

[0090] 단계 5: 다공성 보호막의 제조

[0091] 폴리싱 (polishing) 처리된 순도 99.999%의 알루미늄 호일을 하기 표 1의 조건에서 양극 산화처리 (anodizing) 하여 상기 알루미늄 호일 표면에 벌집구조를 가지는 산화알루미늄 피막을 형성하였다.

표 1

[0092]	전해질	0.3M 인산
	전압	130 V
	전압 인가시간	3시간

온도	0 °C
----	------

[0093] 다음, 상기 알루미늄 호일의 윗표면에 형성된 산화 알루미늄 피막 표면에 폴리메틸 메타크릴레이트 (Poly methyl methacrylate, PMMA)를 도포하여 보호층을 형성한 후, 물: 인산: 삼산화 크롬 (CrO_3)이 100 ml: 10 ml: 1 g 비로 혼합된 용액을 이용하여 상기 알루미늄 호일의 아래표면에 형성된 산화알루미늄 피막을 제거하여 알루미늄을 노출시켰다.

[0094] 상기 노출된 알루미늄은 물: 염산: 염화 구리 (II)가 100 ml: 100 ml: 3.4 g 혼합된 용액을 이용하여 에칭 처리한 후, 상기 보호층이 형성된 산화 알루미늄 피막만을 분리하였다. 이후, 분리된 산화알루미늄 피막을 5 % 인산 용액 및 40°C 조건에서 1시간 동안 담궈 다각형 벌집구조를 형성하였으며, 상기 보호층은 아세톤을 이용하여 제거하여 최종 도 2에 도시된 바와 같이, 평균두께 5 μm 및 다각형 벌집구조를 가지는 다공성 보호막 필름을 제조하였다. 이때, 상기 다각형의 중심 및 상기 중심에서 가장 가까운 한 변까지의 거리가 평균 150 nm이며, 상기 벌집구조의 기공 벽에 평균크기 200 nm의 기공을 포함한다.

[0095] 단계 6: 복합 전해질 적층막의 제조

[0096] 상기 단계 4에서 제조된 복합 전해질막과 단계 5에서 제조된 다공성 보호막 필름을 적층한 후, 불활성 분위기 및 100 °C 조건에서 1시간의 가압을 수행하여 복합 전해질 적층막을 제조하였다.

실시예 2

[0097] 상기 실시예 1의 단계 5에서 양극 산화처리를 하기 표 2의 조건에서 진행하여 도 3에 도시된 바와 같이, 평균지름 80 nm인 원형 벌집구조를 가지며, 평균 두께 10 μm 인 다공성 보호막 필름을 제조하고, 단계 6에서 상기 제조된 다공성 보호막 필름을 이용하여 복합 전해질 적층막을 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0098] 구체적으로, 상기 1차 양극 산화처리 후 물: 인산: 삼산화 크롬 (CrO_3)이 100 ml: 10 ml: 1 g 비로 혼합된 용액을 도포한 다음, 2차 양극 산화처리를 수행하였다.

표 2

	1차 양극 산화처리	2차 양극 산화처리
전해질	0.3M 인산	0.3M 인산
전압	50 V	50 V
전압 인가시간	6시간	2시간
온도	0 °C	0 °C

실시예 3

[0101] 상기 실시예 1의 단계 6에서 다공성 보호막 필름과 복합 전해질막을 불활성 분위기 및 100 °C 조건에서 1시간 가압하여 적층하는 과정없이 물리적 적층을 수행한 것을 제외하고는, 동일하게 실시하였다.

[0102] (비교예 1)

[0103] 상기 실시예 1의 단계 6을 실시하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0104] 실험예: 리튬이차전지의 충방전 사이클 안정성 평가

[0105] 실시예 1 내지 3, 및 비교예에 따라 제조된 복합 전해질 적층막 (비교예인 경우, 복합 전해질막)을 지름 18 mm로 펀치하여 양극 및 음극 사이에 배치하여 리튬이차전지를 제조하였다. 구체적으로, LiFePO_4 를 양극으로 사용하였으며, 리튬 금속을 음극으로 사용하였고, 상기 복합 전해질 적층막의 다공성 보호막이 음극을 향하도록 배치하였다.

[0106] 다음, 제조된 리튬이차전지를 0.1 C에서 1사이클, 0.2 C에서 10 사이클, 1 C에서 189 사이클, 총 200 사이클 동안 충방전을 진행하였으며, 그 결과를 도 4 내지 도 6에 도시하였으며, 0.1 C, 0.2 C 및 1C에서의 평균 방전용량을 하기 표 3에 정리하였다.

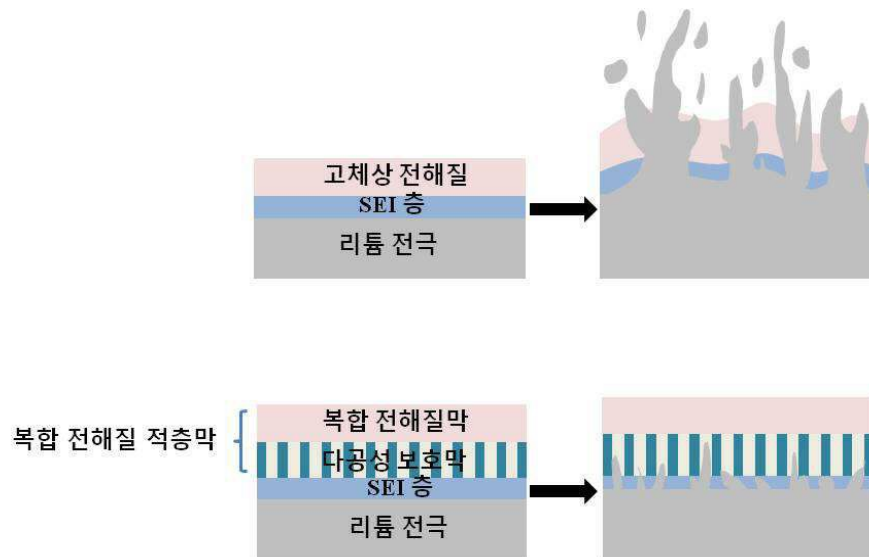
표 3

	0.1 C에서의 방전용량 (mA h g^{-1})	0.2 C에서의 평균 방전용량 (mA h g^{-1})	1 C에서의 평균 방전용량 (mA h g^{-1})
실시예 1	152	141	35
실시예 2	143	131	9
실시예 3	145	125	5
비교예 1	142	118	0

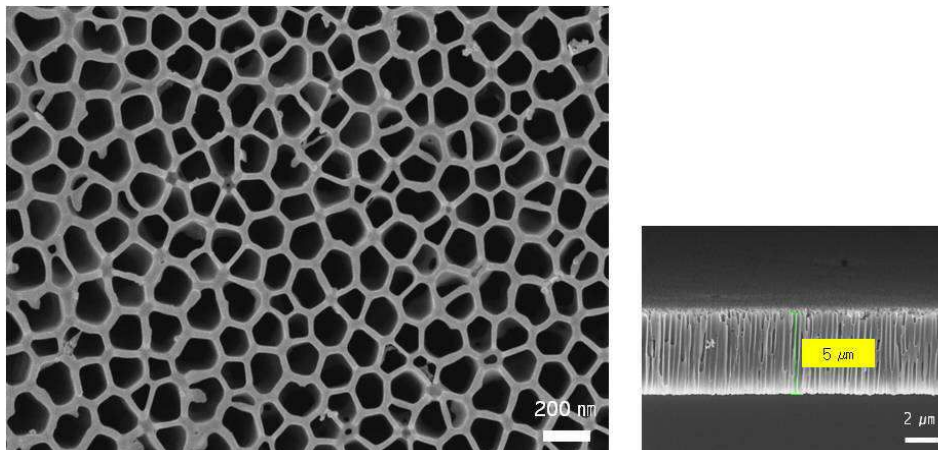
상기 표 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 및 2는 200 사이클 동안 일정한 방전용량은 나타냈으며, 실시예 3인 경우, 방전용량이 감소되는 경향을 보였으며, 비교예 1인 경우에는 12 사이클 후에는 방전용량이 0으로 떨어진 것을 확인할 수 있다. 또한, 원형 벌집구조 대비 다각형 벌집구조를 가지는 다공성 보호막을 포함하는 경우, 덴드라이트 형성을 현저히 억제할 수 있어, 상대적으로 안정적인 사이클 수명을 나타낸 것을 확인할 수 있다.

도면

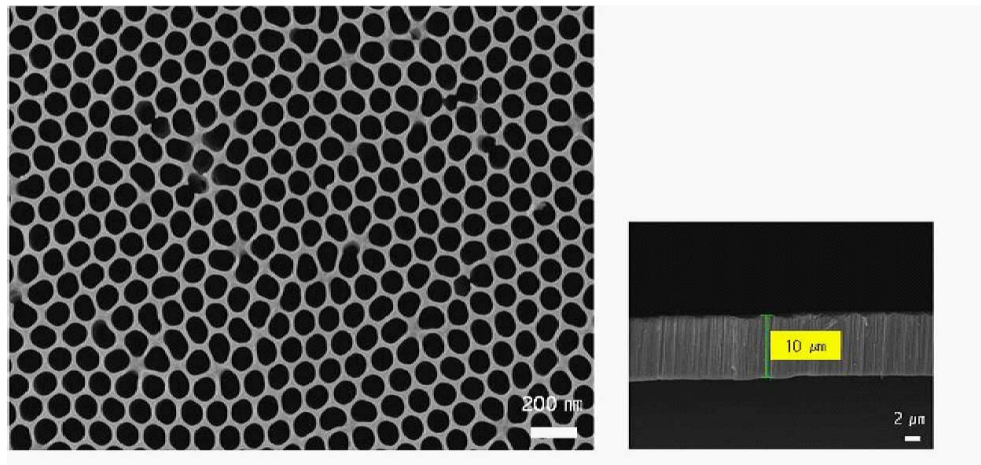
도면1



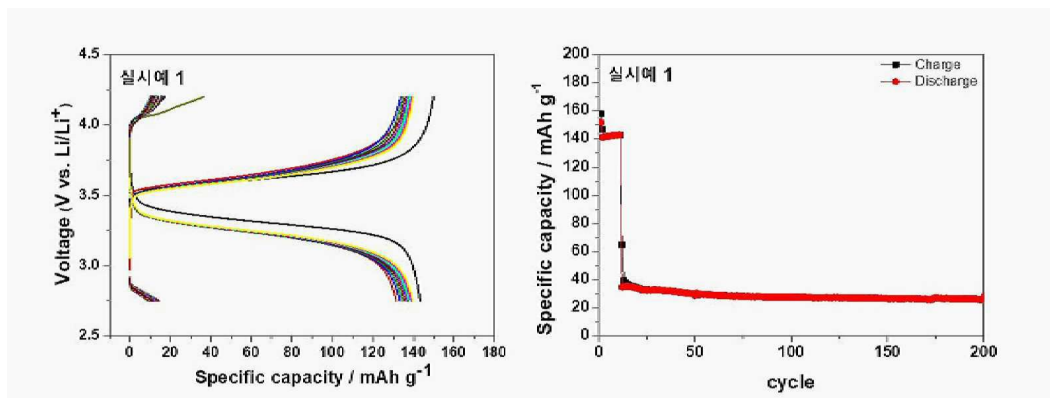
도면2



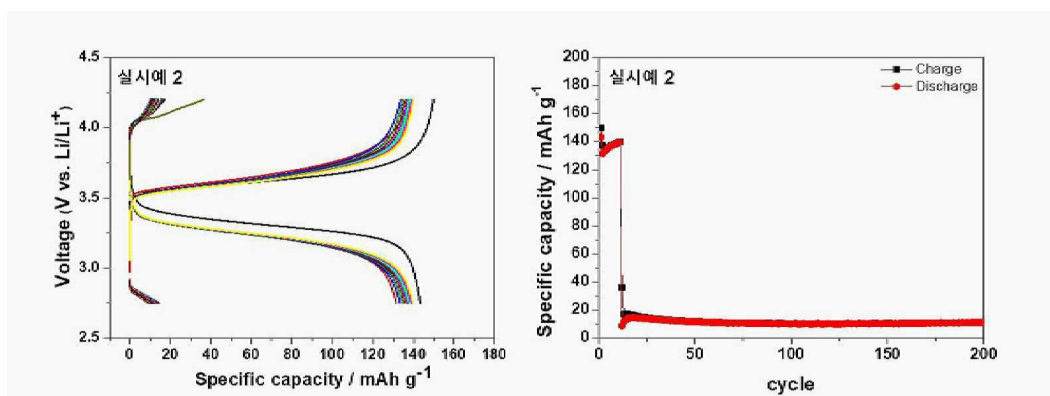
도면3



도면4



도면5



도면6

