

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0039586  
(43) 공개일자 2020년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 2/02 (2015.01) H01M 10/0565 (2010.01)  
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)  
H01M 4/08 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 4/74 (2006.01) H01M 6/02 (2006.01)  
H01M 6/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 2/021 (2013.01)  
H01M 10/0565 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0122440

(22) 출원일자 2019년10월02일

심사청구일자 2019년10월02일

(30) 우선권주장

1020180118956 2018년10월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 유벳

서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층((삼성  
동, 위즈빌딩))

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이창규

서울특별시 마포구 백범로 205, 102동 1703호(신  
공덕동, 마포펜트하우스)

이상영

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-25, 103동  
1002호(동문굿모닝힐)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 집전체가 노출된 전기화학소자 및 이의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 집전체가 노출된 전기화학소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 별도의 탭 또는 단자부를 필요로 하지 않는 전기화학소자로써, 노출된 집전체가 탭 역할을 하는 전기화학소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01M 10/0585* (2013.01)  
*H01M 2/0275* (2013.01)  
*H01M 2/0287* (2013.01)  
*H01M 4/08* (2013.01)  
*H01M 4/139* (2013.01)  
*H01M 4/62* (2013.01)  
*H01M 6/02* (2013.01)  
*H01M 6/181* (2013.01)  
*H01M 2300/0085* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양극 및 음극을 포함하는 전극조립체와,

상기 전극조립체의 양극 집전체와 밀착되어 접착된 상부시트, 음극 집전체와 밀착되어 접착된 하부시트를 포함하고,

상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 포함하며,

상기 상부시트 및 상기 하부시트는 일부분에 개방부가 형성되어 상기 양극 집전체 및 음극 집전체가 외부로 노출된 것인 전기화학소자.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 상부시트 및 하부시트는 기재층, 배리어층 및 실링층이 순차적으로 적층된 적층체이고, 상기 적층체 중 상기 양극 집전체 및 음극 집전체와 접하는 실링층은 절연성 재료로 이루어지며, 집전체와 접착 가능한 재료로 이루어진 것인 전기화학소자.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 상부시트 및 하부시트 중에서 선택되는 어느 하나 이상은 상기 실링층의 가장자리에 격벽을 더 포함하고, 상기 상부시트와 하부시트가 마주하여 일체화될 때, 격벽에 의해 형성되는 공간에 상기 전극조립체가 수용되는 것인 전기화학소자.

#### 청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 격벽은 상기 전극조립체의 가장자리로부터 이격되어 형성된 것인 전기화학소자.

#### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 격벽과 상기 전극조립체 사이의 공간부에 절연성 소재가 충전된 것인 전기화학소자.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 밀봉부는 상기 전극조립체의 가장자리에서 이격되어 형성된 것인 전기화학소자.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 밀봉부와 상기 전극조립체 사이의 공간부에 절연성 소재가 충전된 것인 전기화학소자.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양극 및 음극 중 적어도 하나 이상은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질을 포함하는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 음극은 집전체만으로 이루어진 전극, i) 집전체 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층에서 선택되고,

상기 양극은 ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체에서 선택되는 전극-전해질 복합체에서 선택되는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 음극은 집전체만으로 이루어지거나, 상기 i)에서 선택되는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 음극은 상기 ii) 및 iii)에서 선택되는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 양극과 음극은 실질적으로 가장자리가 일치하는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 양극과 음극 사이에 적어도 하나 이상의 분리막을 더 포함하며, 상기 분리막은 양극 및 음극과 실질적으로 가장자리가 일치하는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 분리막은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질을 포함하는 것인 전기화학 소자.

## 청구항 15

제 8항에 있어서,

상기 전극조립체는 양극에 제 1 겔 고분자 전해질을 포함하고, 음극에 제 2 겔 고분자 전해질을 포함하며, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 상이한 것인 전기화학 소자.

## 청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 이온 전도도가 상이한 것인 전기화학 소자.

## 청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 제 1 겔 고분자 전해질의 이온전도도  $IC_1$  및 제 2 겔 고분자 전해질의 이온전도도  $IC_2$ 는 하기 식 1을 만족하는 전기화학 소자.

[식 1]

$$IC_1 - IC_2 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$$

#### 청구항 18

제 8항에 있어서,

상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것인 전기화학 소자.

#### 청구항 19

제 15항에 있어서,

상기 제 1 겔 고분자 전해질은 용매로 카보네이트계 용매를 포함하고,

제 2 겔 고분자 전해질은 용매로 에테르계 용매를 포함하는 것인 전기화학 소자.

#### 청구항 20

제 1항에 있어서,

상기 양극 집전체 및 음극 집전체는 각각 독립적으로 박막형태, 메쉬형태, 전도성기관의 일면 또는 양면에 박막 또는 메쉬 형태의 집전체가 적층되어 일체화된 형태 및 금속-메쉬 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전기화학 소자.

#### 청구항 21

제 1항에 있어서,

상기 전극조립체는 두께가 1 mm이하인 것인 전기화학 소자.

#### 청구항 22

제 1항에 있어서,

상기 전기화학소자는 상기 전극조립체가 둘 이상이 적층된 것인 전기화학 소자.

#### 청구항 23

일부분에 개방부가 형성된 상부시트 및 하부시트가 공급되며,

전극조립체의 양극 집전체 상에 상기 상부시트를 밀착시키고, 음극 집전체 상에 상기 하부시트를 밀착시킨 상태에서 가열 압착하여, 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 형성하는 단계;

를 포함하는 전기화학소자의 제조방법.

#### 청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 상부시트 및 하부시트는 기재층, 배리어층 및 실링층이 순차적으로 적층된 적층체이고, 상기 실링층은 절연성 재료로 이루어지며, 집전체와 접촉 가능한 재료로 이루어진 것인 전기화학소자의 제조방법.

#### 청구항 25

제 24항에 있어서,

상기 상부시트 및 하부시트 중에서 선택되는 어느 하나 이상은 상기 실링층의 가장자리에 격벽을 더 포함하고,

상기 상부시트와 하부시트가 마주하여 일체화될 때, 격벽에 의해 형성되는 공간에 상기 전극조립체가 수용되는 것인 전기화학소자의 제조방법.

## 청구항 26

제 25항에 있어서,

상기 격벽은 상기 전극조립체의 가장자리로부터 이격되어 형성된 것인 전기화학소자의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 집전체가 노출된 전기화학소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 별도의 탭 또는 단자부를 필요로 하지 않는 전기화학소자로서, 노출된 집전체가 탭 역할을 하는 전기화학소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 에너지 관련 기술은 최근 통신 기술 및 반도체 제조 기술의 발달에 따른 휴대용 전자 장치에 관한 산업이 팽창하고, 화석 연료의 고갈을 대비하고 환경 보존을 위하여 대체 에너지의 개발 요구가 급격히 증대됨에 따라 활발히 연구되고 있다. 이러한 에너지 관련 기술 중 대표적인 에너지 저장 소자인 전지는 그 중심에 있다.

[0003] 전지 중 리튬 일차 전지는, 종래의 수용액계 전지에 비해서 고전압이고 에너지 밀도가 높기 때문에 소형화 및 경량화 측면에서 용이하여 광범위하게 적용되고 있다. 이러한 리튬 일차 전지는 휴대용 전자 장치의 주전원이나 백업용 전원에 주로 사용되고 있다. 또 다른 전지인 리튬 이차 전지는 가역성이 우수한 전극 재료를 이용하여 충전 및 방전이 가능한 에너지 저장 소자이다.

[0004] 리튬 이차 전지는 그 응용에 따라 여러 가지 형상으로 제조되고 있다. 예를 들면 리튬 이차 전지는 원통형, 각형 및 파우치형 등으로 패키징되어 제조된다. 여기에서 파우치형 이차 전지는 경량화가 가능하기 때문에 관련 기술이 꾸준히 발전되고 있다. 통상적으로 파우치형 리튬 이차 전지는 전극 조립체를 수용하는 공간을 구비하는 파우치 외장재의 내부에 전극 조립체를 수용한 후, 파우치 외장재를 밀봉하여 파우치 베어 셀(bare cell)을 형성하고, 상기 파우치 베어 셀에 보호 회로 모듈과 같은 부속품을 부착하여 파우치 코어 팩(core pack)을 형성하여 제조될 수 있다.

[0005] 그러나 이러한 파우치형 리튬 이차 전지도 패키징 측면에서 리튬 이차 전지의 형상과 크기를 제약하는 요인이 될 뿐만 아니라, 기존의 파우치형 리튬 이차 전지는 전극탭을 포함하므로 각각의 전극을 탭에 연결하여야 하며, 한 번에 여러 개를 동시에 패키징하는 것이 불가능하고, 제조가 어렵고 생산성이 저하되며, 다양한 전자 제품에 응용하기 어려운 문제점이 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2008-0034369(2008.04.21)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 전극조립체의 생산 및 패키징 과정이 연속적으로 제조가 가능하여 대량생산 및 생산 비용을 절감하는 효과가 있는 전기화학소자를 제공하는데 있다.

[0008] 또한 본 발명은 전극 조립체의 생산 시 커팅, 스탬핑 또는 레이저 절단 등의 타발에 의해 제조함으로써 치수 및 디자인의 다양화가 가능한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

[0009] 또한 본 발명은 전극조립체의 최외층을 이루는 집전체가 외부로 노출되어 별도의 탭 또는 단자부를 필요로 하지

않음으로써 전지의 디자인을 다양화할 수 있으며, 다양한 형태의 제품이 적용이 용이한 전기화학소자를 제공하는데 있다. 또한 본 발명은 단자부가 필요 없어 전지의 디자인에 제약이 없이 원형, 반원형, 삼각형, 사각형, 별형 등 다양한 형태로 제조가 가능하여 전지의 디자인을 다양화할 수 있는 전기화학소자 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한 본 발명은 코팅방법으로 제조가 가능한 전극조립체를 이용하여 박막으로 제조되며, 상기 전극조립체를 적어도 한층 이상을 적층하여 포장을 함으로써 전지 용량을 용이하게 조절할 수 있는 전기화학소자 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 양극 및 음극을 포함하는 전극조립체와,  
 [0012] 상기 전극조립체의 양극 집전체와 밀착되어 접촉된 상부시트, 음극 집전체와 밀착되어 접촉된 하부시트를 포함하고,  
 [0013] 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 포함하며,  
 [0014] 상기 상부시트 및 상기 하부시트는 일부분에 개방부가 형성되어 상기 양극 집전체 및 음극 집전체가 외부로 노출된 것인 전기화학소자이다.  
 [0015] 본 발명의 또 다른 양태는 일부분에 개방부가 형성된 상부시트 및 하부시트가 공급되며,  
 [0016] 전극조립체의 양극 집전체 상에 상기 상부시트를 밀착시키고, 음극 집전체 상에 상기 하부시트를 밀착시킨 상태에서 가열 압착하여, 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 형성하는 단계;  
 [0017] 를 포함하는 전기화학소자의 제조방법이다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명은 양극 및 음극의 집전체가 외부로 노출되어 단자 역할을 하는 구조로, 통상의 전지와 같이 외부로 노출되는 별도의 단자부를 필요로 하지 않으므로 양극 및 음극을 적층한 상태 또는 양극, 분리막 및 음극을 적층한 상태에서 타발 등의 스탬핑 방법으로 동시에 잘라서 전극조립체를 제조할 수 있다. 또한, 타발 등의 스탬핑 방법으로 제조가 가능함에 따라 다양한 치수 및 모양으로 전지를 제조할 수 있으며, 단자부의 치수 및 위치 등에 대한 고려가 필요하지 않은 장점이 있다. 또한 도포 및 프린팅 등의 방법으로 제조가 가능하므로 공정을 단순화하여 생산속도가 매우 향상될 수 있다.  
 [0019] 이에 따라 다양한 형태의 전지를 제조할 수 있으며, 종래의 전지 제조방법에 비하여 공정이 단순화되고, 단자부 제거에 의한 원가 절감 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 전기화학소자를 나타낸 사진이다.  
 도 2는 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 전기화학소자를 나타낸 사진으로, 다양한 형태로 제조가 가능함을 보이기 위한 사진이다.  
 도 3은 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자를 도시한 사시도이다.  
 도 4는 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자를 도시한 단면도이다.  
 도 5는 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자를 도시한 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.  
 [0022] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일

반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

- [0023] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 용어 '실질적으로'는 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내인 것을 의미한다. 즉, 실질적으로 가장자리가 일치한다는 것은 완전히 일치하거나 또는 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내의 범위로 일치됨을 의미한다.
- [0026] 본 발명의 일 양태는 양극 및 음극을 포함하는 전극조립체와,
- [0027] 상기 전극조립체의 양극 집전체와 밀착되어 접촉된 상부시트, 음극 집전체와 밀착되어 접촉된 하부시트를 포함하고,
- [0028] 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 포함하며,
- [0029] 상기 상부시트 및 상기 하부시트는 일부분에 개방부가 형성되어 상기 양극 집전체 및 음극 집전체가 외부로 노출된 것인 전기화학소자이다.
- [0030] 본 발명의 일 양태에서, 상기 상부시트 및 하부시트는 기재층, 배리어층 및 실링층이 순차적으로 적층된 적층체이고, 상기 적층체 중 상기 양극 집전체 및 음극 집전체와 접하는 실링층은 절연성 재료로 이루어지며, 집전체와 접촉 가능한 재료로 이루어진 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 양태에서, 상기 상부시트 및 하부시트 중에서 선택되는 어느 하나 이상은 상기 실링층의 가장자리에 격벽을 더 포함하고, 상기 상부시트와 하부시트가 마주하여 일체화될 때, 격벽에 의해 형성되는 공간에 상기 전극조립체가 수용되는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 양태에서, 상기 격벽은 상기 전극조립체의 가장자리로부터 이격되어 형성된 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 양태에서, 상기 격벽과 상기 전극조립체 사이의 공간부에 절연성 소재가 충전된 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 양태에서, 상기 밀봉부는 상기 전극조립체의 가장자리에서 이격되어 형성된 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 양태에서, 상기 밀봉부와 상기 전극조립체 사이의 공간부에 절연성 소재가 충전된 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나 이상은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극은 집전체만으로 이루어진 전극, i) 집전체 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체에서 선택되고, 상기 양극은 상기 i) 내지 iii)에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0038] 더욱 좋게는 상기 음극은 집전체만으로 이루어진 전극, i) 집전체 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체에서 선택되고, 상기 양극은 ii) 및 iii)에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 상기 ii) 및 iii)에서 선택되고, 상기 음극은 집전체만으로 이루어지거나, 상기 i)에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 상기 ii) 및 iii)에서 선택되고, 상기 음극은 상기 ii) 및 iii)에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에서, 상기 활물질층 및 복합 활물질층은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극과 음극은 실질적으로 가장자리가 일치하는 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극과 음극 사이에 적어도 하나 이상의 분리막을 더 포함하며, 상기 분리막은 양극 및 음극과 실질적으로 가장자리가 일치하는 것일 수 있다.



- [0044] 본 발명의 일 양태에서, 상기 분리막은 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극에 제 1 겔 고분자 전해질을 포함하고, 음극에 제 2 겔 고분자 전해질을 포함하며, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 상이한 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 이온 전도도가 상이한 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질의 이온전도도  $IC_1$  및 제 2 겔 고분자 전해질의 이온전도도  $IC_2$ 는 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0048] [식 1]
- [0049]  $IC_1 - IC_2 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$
- [0050] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 상이한 에너지 준위를 갖는 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 용해도 파라미터(solubility parameter)가 서로 상이한 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 용해도 파라미터 차이가  $0.1 \text{ MPa}^{1/2}$  이상인 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 에너지 준위 차이가  $0.01 \text{ eV}$  이상인 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 2층 이상의 층을 포함하는 다층구조인 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에서, 상기 겔 고분자 전해질은 무기입자 및 난연제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 양태에서, 상기 가교 고분자 매트릭스는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체가 중합되거나 또는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체와 1개의 관능기를 갖는 단량체가 공중합된 것일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 숙시노니트릴(succinonitrile) 및 세바코니트릴(sebaconitrile)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 양극발열 억제제를 더 포함하고,
- [0058] 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 비닐렌 카보네이트, 불화에틸렌 카보네이트 및 카테콜 카보네이트에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 SEI층 안정화제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 양태에서, 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 용매로 카보네이트계 용매를 포함하고, 제 2 겔 고분자 전해질은 용매로 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에서, 상기 해리 가능한 염은 리튬헥사플루오르포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ), 리튬헥사플루오르안티모네이트( $\text{LiSbF}_6$ ), 리튬헥사플루오르아세네이트( $\text{LiAsF}_6$ ), 리튬디플루오로메탄설포네이트( $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ), 과염소산리튬( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬알루미늄에이트( $\text{LiAlO}_2$ ), 리튬테트라클로로알루미늄에이트( $\text{LiAlCl}_4$ ), 염화리튬( $\text{LiCl}$ ), 요오드화리튬( $\text{LiI}$ ), 리튬 비스옥살레이트 보레이트( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드( $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임) 및 이들의 유도체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질 중 적어도 하나는 염의 농도가 2 몰 이상인 것일 수 있다.

- [0063] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 가교밀도 구배를 갖는 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 집전체 및 음극 집전체는 각각 독립적으로 박막형태, 메쉬형태, 전도성기판의 일면 또는 양면에 박막 또는 메쉬 형태의 집전체가 적층되어 일체화된 형태 및 금속-메쉬 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 두께가 1 mm이하인 것일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학소자는 상기 전극조립체가 하나 또는 둘 이상이 적층된 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 또 다른 양태는 전기화학소자의 제조방법으로써,
- [0068] 일부분에 개방부가 형성된 상부시트 및 하부시트가 공급되며,
- [0069] 전극조립체의 양극 집전체 상에 상기 상부시트를 밀착시키고, 음극 집전체 상에 상기 하부시트를 밀착시킨 상태에서 가열 압착하여, 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 형성하는 단계;
- [0070] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 일 양태로, 상기 상부시트 및 하부시트는 기재층, 배리어층 및 실링층이 순차적으로 적층된 적층체이고, 상기 실링층은 절연성 재료로 이루어지며, 집전체와 접착 가능한 재료로 이루어진 것일 수 있다.
- [0072] 일 양태로, 상기 상부시트 및 하부시트 중에서 선택되는 어느 하나 이상은 상기 실링층의 가장자리에 격벽을 더 포함하고, 상기 상부시트와 하부시트가 마주하여 일체화될 때, 격벽에 의해 형성되는 공간에 상기 전극조립체가 수용되는 것일 수 있다.
- [0073] 일 양태로, 상기 격벽은 상기 전극조립체의 가장자리로부터 이격되어 형성된 것일 수 있다.
- [0075] 이하는 도면을 참고하여 본 발명의 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0076] [전기화학소자]
- [0077] 먼저, 본 발명의 전기화학소자를 도면을 참고하여 구체적으로 설명한다.
- [0078] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자는 다양한 크기 및 형태로 제조가 가능하며, 별도의 단자부를 필요로 하지 않는 특징이 있다. 또한 두께가 얇고 플렉서블하므로 다양한 분야에 적용이 가능하다. 또한, 집전체가 외부로 노출되어 별도의 단자부를 필요로 하지 않는데 특징이 있다. 그러나 필요에 따라 별도의 단자부를 더 추가할 수도 있으므로 이를 배제하는 것은 아니다.
- [0079] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자는 도 3에 도시된 바와 같이, 전극조립체(100)와 이의 표면을 감싸며 밀봉을 하는 포장재로 이루어지며, 상기 포장재는 상부시트(200) 및 하부시트(300)로 이루어지며, 이들을 가열압착하여 상기 전극조립체(100)의 표면에 밀착 및 접착되며, 전극조립체의 가장자리에서 일체화되어 밀봉되는 것일 수 있다. 또한, 상기 상부시트(200) 및 상기 하부시트(300)는 일부분에 개방부(201, 301)가 형성되어 양극 및 음극의 집전체가 외부로 노출되며, 별도의 단자부를 필요로 하지 않는 것일 수 있다. 이때 개방부의 위치는 전극조립체의 집전체가 노출될 수 있는 위치라면 제한되지 않는다.
- [0080] 상기 전극조립체(100)에 대해서는 아래에 더욱 구체적으로 설명하지만, 간단히 예를 들면 양극(10) 및 음극(20)을 포함하며, 상기 양극과 음극은 서로 대면되며 이격되어 형성되는 것일 수 있다. 상기 이격되어 형성된다는 것은 분리막 또는 겔고분자 전해질층에 의해 이격되는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 전극조립체(100)의 일 양태는 양극(10), 분리막(30) 및 음극(20)이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 상기 전극조립체의 최외층은 양극집전체(11) 및 음극집전체(21)로 이루어진다.
- [0081] 상기 포장재인 상부시트(200) 및 하부시트(300)에 대해서 아래에 더욱 구체적으로 설명하지만, 간단히 예를 들면, 상부시트(200)는 상기 전극조립체의 양극(10)의 최외층인 양극 집전체(11)와 밀착되어 접착되며, 하부시트(300)는 음극(20)의 최외층인 음극 집전체(21)와 밀착되어 접착되는 것일 수 있다. 또한, 가열압착에 의해 실링을 함으로써 상기 전극조립체(100)의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부(400)를 포함하며, 상기 상부시트(200) 및 상기 하부시트(300)는 일부분에 개방부(201, 301)가 형성되어 상기 양극 집전체(11) 및 음극 집전체(21)가 외부로 노출된 것일 수 있다.

- [0082] 또한, 상기 밀봉부(400)는 상기 전극조립체(100)의 가장자리에서 이격되어 형성되는 것일 수 있다. 구체적으로 전극조립체의 가장자리 둘레로부터 일정거리 이격되어 형성되는 것일 수 있으며, 전극조립체의 두께가 두꺼워질수록 이격되는 거리가 더욱 길어지는 것일 수 있다. 상기 ‘이격되는 거리’는 전극조립체의 가장자리를 기준으로 밀봉부가 형성되는 부분까지의 길이를 의미한다. 상기 전극조립체를 한층 이상, 더욱 구체적으로 2층 이상 적층하는 경우 이격되는 거리가 더욱 길어질 수 있다. 또한, 상기와 같이 이격되어 공간, 즉, 도 4의 공간부(500)가 형성될 수 있으며, 상기와 같이 형성되는 공간부는 전기화학소자의 사용 중에 발생할 수 있는 가스(gas)등에 의한 내부압력 상승의 완충공간으로 작용함으로써 전기화학소자의 내구성 및 안전성을 향상시키는 데 기여할 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 밀봉부(400)와 상기 전극조립체(100) 사이의 공간부(500)를 실란트로 충전하여 음극활물질 및 양극활물질이 물리적으로 접촉되는 것을 방지하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 공간을 전기화학적 안정성을 갖는 실란트 소재, 더욱 구체적으로 절연성 소재, 더욱 구체적으로 절연성 고분자 소재로 충전하는 것일 수 있다. 상기 절연성 고분자 소재는 전기화학소자 제조를 위하여 포장재를 밀봉하기 위하여 가열압착하는 온도에서 변형이 발생하지 않는 것이 전기화학소자의 변형을 방지할 수 있으며, 가열압착 시 활물질층으로 침투하는 것을 방지할 수 있으므로 바람직하다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 상기 절연성 고분자 소재의 용융온도는 80 ~ 150 °C인 것일 수 있다. 구체적으로 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄 등의 열가소성 고분자를 사용할 수 있다.
- [0084] 도 4는 도 3과 같이 적층한 후 가열가압하여 밀봉한 전기화학소자의 일 양태를 도시한 단면도이다. 도 4에서 보는 바와 같이 상부시트(200) 및 하부시트(300)가 가열가압에 의해 전극조립체(100)에 밀착되어 접착이 되며 전극조립체의 가장자리를 따라 이격된 부분에 밀봉부(400)가 형성된다. 또한, 상기 상부시트(200) 및 하부시트(300)의 일부분에 개방부(201, 301)가 형성되어 상기 양극 집전체 및 음극 집전체가 외부로 노출된 것일 수 있다.
- [0085] 도 5는 본 발명의 전기화학소자의 일 양태를 도시한 단면도이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 양극 및 음극을 포함하는 전극조립체(100)와 상기 전극조립체의 양극 집전체(11)와 밀착되어 접착된 상부시트(200), 음극 집전체(21)와 밀착되어 접착된 하부시트(300)를 포함하고, 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트(200)와 하부시트(300)가 일체화된 밀봉부(400)를 포함하며, 상기 상부시트(200) 및 상기 하부시트(300)는 일부분에 개방부(201, 301)가 형성되어 상기 양극 집전체(11) 및 음극 집전체(21)가 외부로 노출된 것일 수 있다. 또한 별도의 단자부를 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 도 5에서 상기 상부시트(200)는 기재층(210), 배리어층(220) 및 실링층(230)이 순차적으로 적층된 적층체이고, 상기 하부시트(300)는 기재층(310), 배리어층(320) 및 실링층(330)이 순차적으로 적층된 적층체인 것일 수 있다. 또한, 상기 도 5에 도시된 바와 같이 상기 상부시트 및 하부시트 중 적어도 어느 하나 이상의 실링층(230, 330)은 가장자리에 격벽(231, 331)을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 격벽에 의해 형성되는 공간에 상기 전극조립체(100)가 수용되는 것일 수 있다. 또한, 도 5에 도시된 바와 같이 상기 격벽(231, 331)은 상기 전극조립체(100)의 가장자리로부터 이격되어 형성된 것일 수 있으며, 이에 따라 도 5에 도시된 바와 같이 공간부(500)가 형성된 것일 수 있다. 상기 격벽은 상기 실링층과 동일한 소재로 이루어진 것일 수 있다. 즉, 실링층 형성 시 요철이 형성되어 격벽을 이루도록 하는 것일 수 있다.
- [0087] 또한 본 발명의 일 양태에서, 상기 격벽은 그 형태가 제한되지 않는다. 또한, 상기 격벽이 형성되는 위치는 전극조립체의 가장자리로부터 일정거리 이격되어 형성될 수 있으며, 제한되는 것은 아니지만 구체적으로 예를 들면 전극조립체의 가장자리로부터 0.1 내지 2 mm 이내, 더욱 좋게는 0.5 내지 1 mm 이격된 부분에 형성되는 것일 수 있다. 이와 같이 이격된 거리를 가짐으로써 전극조립체와 격벽 사이에 공간부가 형성되는 것일 수 있다. 또한 이와 같이 이격된 거리를 가짐으로써 플렉서블한 전지를 제공하는데 유리하다.
- [0088] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체(100)의 두께는 1 mm이하인 것일 수 있으며, 좋게는 10 ~ 900  $\mu\text{m}$ , 더욱 좋게는 50 ~ 500  $\mu\text{m}$ , 더욱 좋게는 100 ~ 300  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0089] 또한 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자는 상기 전극조립체(100)를 적어도 한층 이상 적층한 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 2 ~ 10층이 적층된 것일 수 있으며, 전지의 용량에 따라 적층수를 조절하여 사용할 수 있으므로 제한되지 않는다. 다만, 여러 층이 적층되는 경우에도 플렉서블한 전기화학소자 제공이 목적인 경우 전기화학소자의 전체 두께가 2 mm이하인 것이 바람직하다.
- [0090] 상기 개방부(201, 301)는 상기 양극 집전체 및 음극 집전체 상의 임의의 지점에 형성되는 것일 수 있으며, 그

형태 및 크기는 제한되지 않는다.

- [0091] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 상기 양극, 분리막 및 음극의 크기가 실질적으로 동일한 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 실질적으로 가장자리가 일치하는 것일 수 있다. 여기서 상기 ‘실질적으로’는 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내인 것을 의미한다. 즉, 실질적으로 가장자리가 일치한다는 것은 완전히 일치하거나 또는 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내의 범위로 일치됨을 의미한다. 즉, 상기 전극조립체 제조 시 상기 양극, 분리막 및 음극이 적층된 상태에서 타발 등의 스탬핑 방법으로 동시에 절단하여 전극조립체를 제조함으로써 가장자리가 실질적으로 일치하여 크기가 동일하게 형성되는 것일 수 있다. 그러나 제조 공정 시 정확하게 수직 방향으로 타발이 이루어지지 않는 경우, 즉, 비스듬하게 타발이 이루어질 수 있으므로 ‘실질적으로’ 일치하는 범위까지도 포함한다.
- [0092] 본 발명의 일 양태에서 상기 전기화학 소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 것일 수 있다.
- [0093] 더욱 구체적으로, 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리 전지 중인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] [포장재]
- [0095] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체(100)를 밀봉하기 위한 포장재는 앞서 설명한 바와 같이 상부시트(200) 및 하부시트(300)로 이루어진 것일 수 있으며, 가열압착에 의해 일체화되는 것일 수 있다.
- [0096] 더욱 구체적으로 상기 상부시트(200) 및 하부시트(300)는 기재층(210, 310), 배리어층(220, 320) 및 실링층(230, 330)이 순차적으로 적층된 적층체인 것일 수 있다. 그러나 이러한 적층구조에 제한되지 않고 플렉서블한 전지의 포장을 위해 사용되는 포장재라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0097] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이 필요에 따라 상기 상부시트 및 하부시트 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 실링층(230, 330)은 가장자리에 격벽(231, 331)을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0098] 상기 기재층(210, 310)은 상기 포장재의 최외층을 형성하는 층이다. 상기 기재층의 최외층을 이루는 표면에는 필요에 따라 인쇄층 및 표면의 스크래치를 방지하기 위한 하드코팅층 등을 더 형성하는 것일 수 있다.
- [0099] 상기 기재층을 형성하는 소재는 절연성을 구비하는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 불소 수지, 폴리우레탄 수지, 페놀 수지 및 이들의 혼합물이나 공중합물 등의 수지를 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 기재층은 앞서 설명된 수지를 필름 또는 시트 형태로 제조한 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 일축 또는 이축연신된 필름인 것일 수 있다.
- [0101] 상기 기재층의 두께는 제한되는 것은 아니며, 예를 들어  $1 \sim 300 \mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0102] 상기 배리어층(220, 320)은 외부로부터 수증기, 가스 등이 침투하는 것을 방지하기 위한 것으로, 구체적으로 예를 들면 금속박층인 것일 수 있으며, 금속박 이외에도 배리어성을 갖는 고분자 수지로 이루어진 시트 또는 필름인 것일 수 있다. 상기 금속박층으로는 철(Fe), 탄소(C), 크롬(Cr) 및 망간(Mn)의 합금, 철(Fe), 탄소(C), 크롬(Cr) 및 니켈(Ni)의 합금, 알루미늄(Al), 구리(Cu) 또는 그 등가물중 선택된 어느 하나가 이용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 상기 배리어층의 두께는 제한되는 것은 아니나 예를 들면,  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로  $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ , 더욱 좋게는  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0104] 상기 실링층(230, 330)은 상기 포장재의 최내층으로 상기 전극조립체(100)의 양극 집전체 및 음극 집전체와 접하는 층이다. 또한, 전지의 제조 시 열융착하여 밀봉되는 역할을 하는 것이다.
- [0105] 상기 실링층은 절연성 재료로 이루어지며, 열융착이 가능하여 집전체와 접착 가능한 재료로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 가열 압착에 의해 집전체와 밀착되어 접착되는 것일 수 있으며, 또한, 밀봉부(400)를 형성하는 것일 수 있다.
- [0106] 따라서 가열 압착에 의해 실링이 가능하며, 전기적 절연성을 갖는 재질이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리올레핀, 환형 폴리올레핀, 카르복실산 변성 폴리올레핀 및 카르복실산 변성 환형 폴



리올레핀 등을 들 수 있다.

- [0107] 상기 폴리올레핀으로서는, 구체적으로는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌; 호모 폴리프로필렌, 폴리프로필렌의 블록 공중합체(예를 들어, 프로필렌과 에틸렌의 블록 공중합체), 폴리프로필렌의 랜덤 공중합체(예를 들어, 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 공중합체) 등의 폴리프로필렌; 에틸렌-부텐-프로필렌의 삼원 공중합체; 등을 들 수 있다.
- [0108] 상기 환형 폴리올레핀은, 올레핀과 환형 모노머의 공중합체이며, 상기 환형 폴리올레핀의 구성 모노머인 올레핀으로서는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 4-메틸-1-펜텐, 스티렌, 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 환형 폴리올레핀의 구성 모노머인 환형 모노머로서는, 예를 들어, 노르보르넨 등의 환형 알켄; 구체적으로는, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 노르보르나디엔 등의 환형 디엔 등을 들 수 있다.
- [0110] 상기 카르복실산 변성 폴리올레핀이란, 상기 폴리올레핀을 카르복실산으로 블록 중합 또는 그래프트 중합함으로써 변성한 폴리머이다. 변성에 사용되는 카르복실산으로서는, 예를 들어, 말레산, 아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0111] 상기 카르복실산 변성 환형 폴리올레핀이란, 환형 폴리올레핀을 구성하는 모노머의 일부를,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 또는 그의 무수물 대신에 공중합함으로써, 또는 환형 폴리올레핀에 대하여  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 또는 그의 무수물을 블록 중합 또는 그래프트 중합함으로써 얻어지는 폴리머이다.
- [0112] 상기 실링층은 1종의 수지 성분 단독으로 형성해도 되고, 또한 2종 이상의 수지 성분을 조합한 블렌드 폴리머에 의해 형성해도 된다. 또한 1층만으로 이루어진 것일 수 있으며, 동일하거나 또는 상이한 수지 성분에 의해 2층 이상으로 형성된 것일 수 있다.
- [0113] 상기 실링층의 두께는 제한되는 것은 아니나 예를 들면, 10 ~ 100  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 15 ~ 50  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0114] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이 실링층의 가장자리에 전극조립체를 수용하기 위한 격벽이 형성된 것일 수 있으며, 상기 격벽(231, 331)은 실링층과 동일한 소재로 이루어지거나 또는 열에 의해 용착 및 밀폐될 수 있는 고분자 소재로 이루어진 것일 수 있다. 상기 격벽이 더 포함되는 경우 상기 격벽에 의해 형성되는 공간에 상기 전극조립체가 수용되는 것일 수 있다. 또한 상기 격벽은 가열판 또는 가열 롤러 등을 이용하여 가열 압착함으로써 용융 밀폐 시 접착성이 더욱 향상되도록 하기 위하여 별도의 접착제층을 더 포함하는 것일 수 있다. 이때 사용되는 접착제는 통상적으로 해당분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않으며, 실링층에 사용되는 고분자 소재와의 접착성 및 전극조립체와의 화학적인 안정성이 우수한 접착제라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면 아크릴계 접착제, 에폭시계 접착제, 셀룰로오스계 접착제 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0115] 또한 도 5에서는 상기 격벽(231, 331)이 상부시트 및 하부시트 모두에 형성된 일 양태를 도시하였지만, 이에 제한되는 것은 아니며, 상부시트 및 하부시트 중 어느 하나에만 형성된 것도 가능하다. 이와 같이 어느 하나에만 형성되는 경우 상기 격벽의 높이는 전극조립체를 수용하는 높이로 형성되는 것일 수 있다. 여기서 높이란 실링층으로부터 수직방향으로 형성된 격벽의 길이를 의미한다.
- [0116] 또한 본 발명의 일 양태에서, 상기 격벽은 그 형태가 제한되지 않는다. 또한, 상기 격벽이 형성되는 위치는 전극조립체의 가장자리로부터 일정거리 이격되어 형성될 수 있으며, 제한되는 것은 아니지만 구체적으로 예를 들면 전극조립체의 가장자리로부터 0.1 내지 2 mm 이내, 더욱 좋게는 0.5 내지 1 mm 이격된 부분에 형성되는 것일 수 있다. 이와 같이 이격된 거리를 가짐으로써 전극조립체와 격벽 사이에 공간부가 형성되는 것일 수 있다. 또한 이와 같이 이격된 거리를 가짐으로써 플렉서블한 전지를 제공하는데 유리하다.
- [0117] 본 발명의 일 양태에서, 상기 상부시트 및 하부시트는 상기 기재층(210, 310), 배리어층(220, 320) 및 실링층(230, 330)이외에도 필요에 따라 각각의 층을 더욱 견고하게 접착시키기 위한 접착층을 더 포함할 수 있다. 상기 접착층은 통상적으로 전지용 포장재의 각 층을 접착시키기 위하여 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면 아크릴계 접착제, 에폭시계 접착제, 셀룰로오스계 접착제 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 접착제층의 두께는 구체적으로 예를 들면, 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 1 ~ 50  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0118] [전극조립체]
- [0119] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극 및 음극을 포함하며, 필요에 따라 분리막을 포함하는 것일 수 있다.
- [0120] 또한, 양극 및 음극 중 적어도 어느 하나 이상에 겔 고분자 전해질을 도포하여, 더욱 구체적으로 양극 및 음극 중 적어도 어느 하나 이상의 표면에 겔 고분자 전해질 층이 형성되도록 도포함으로써 상기 겔 고분자 전해질 층이 분리막 역할을 수행하는 것일 수 있다.
- [0121] 따라서 본 발명의 전극조립체의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극이 적층되며, 상기 양극, 분리막 및 음극에 겔 고분자 전해질을 포함하거나, 또는 양극 및 음극 중 적어도 어느 하나 이상에 겔 고분자 전해질층이 형성되어 적층된 것일 수 있으며, 이때 상기 겔 고분자 전해질층은 적어도 한층 이상으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0122] 본 발명의 일 양태에서 상기 전극조립체는 양극 및 음극을 포함하며, 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나 이상은 가고 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 겔 고분자 전해질을 포함하여 전극-전해질 복합체를 이루는 것일 수 있다. 이때 상기 ‘겔 고분자 전해질을 포함한다’, ‘양극-전해질 복합체’ 및 ‘음극-전해질 복합체’라는 용어는 집전체 또는 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물이 도포되어 내부에 일부 또는 전부 함침되거나, 집전체 또는 활물질층의 표면에 도포되어 겔 고분자 전해질 층을 형성하는 것을 모두 포함한다.
- [0123] 본 발명의 전극조립체는 양극, 분리막 및 음극이 적층된 상태에서 액체전해질이 주입되는 것도 가능하나, 바람직하게는 양극 및 음극에서 선택되는 어느 하나 이상에 겔 고분자 전해질 조성물을 도포하여 양극-전해질 복합체 또는 음극-전해질 복합체로 제조되는 것일 수 있으며, 이와 같이 도포에 의해 제조가 가능하므로 연속적으로 제조가 가능한 특징이 있다.
- [0124] 또한, 본 발명의 일 양태의 전극조립체에서 상기 양극과 음극은 실질적으로 가장자리가 일치하는 것일 수 있다. 상기 용어 ‘실질적으로’는 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내인 것을 의미한다. 즉, 실질적으로 가장자리가 일치한다는 것은 완전히 일치하거나 또는 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내의 범위로 일치됨을 의미한다.
- [0125] 또한 본 발명의 일 양태에서 상기 전극조립체는 상기 양극과 음극 사이에 적어도 하나 이상의 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 양극 및 음극과 실질적으로 가장자리가 일치하는 것일 수 있다. 또한, 상기와 같이 양극과 음극 사이에 분리막을 포함하는 경우 상기 분리막은 액체전해질 또는 겔 고분자 전해질이 포함될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 일 양태에 따른 전극조립체는 코팅방법으로 양극 및 음극을 제조하고, 전해질을 도포할 수 있다. 또한 양극 및 음극 또는 양극, 분리막 및 음극이 적층된 상태에서 타발 등의 방법에 의해 전극조립체를 제조할 수 있으므로, 양극, 분리막 및 음극의 크기가 실질적으로 동일한 것일 수 있다.
- [0127] 구체적으로 일 예를 들면, 집전체 상에 활물질층이 형성된 양극 및 분리막이 적층된 상태에서 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 양극 및 분리막에 겔 고분자 전해질을 포함하도록 하고, 여기에 음극을 적층하여 제조하는 것일 수 있으며, 이와 같이 전 과정이 도포방법으로 제조되므로 연속적으로 제조가 가능하며, 제조시간이 매우 단축될 수 있다.
- [0128] <분리막>
- [0129] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 필요에 따라 양극 및 음극 사이에 하나 이상의 분리막을 포함하는 것일 수 있다. 상기 분리막은 기계적 강도를 향상시키기 위한 관점에서 사용되는 것일 수 있으며, 이온 전도도를 더욱 향상시키기 위하여 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이 함침된 것일 수 있다.
- [0130] 본 발명의 일 양태에서, 상기 분리막은 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 직포, 부직포 및 다공성막 등인 것일 수 있다. 또한 이들이 한층 또는 둘 이상이 적층된 다층막인 것일 수 있다. 분리막의 소재는 제한되지 않으나 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 및 이들의 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물로 형성된 것일 수 있다. 또한 그 두께는 제한되지 않으며, 통상적으로 당업계에서 사용되는 범위인  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로  $10 \sim 800 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0131] 또한 상기 분리막은 전해질이 함침된 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 직포, 부직포 및 다공성막에 액체전해질을 함침하거나, 겔고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질을 도포하여 전해질을 포함하도록 하는 것일 수

있다.

[0132] 또한 상기 분리막은 상기 통상의 직포, 부직포 및 다공성막 이외에도 상기 겔고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질로 이루어진 필름 상의 막을 이용하는 것일 수 있다. 이 경우는 상기 양극 및 음극 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 표면에 상기 겔고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질을 도포함으로써 분리막 역할을 하도록 한 것일 수 있다. 또는 별도의 이형층 상에 상기 겔고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질을 도포하여 막으로 제조한 후, 상기 양극과 음극 사이에 개재하는 것일 수 있다.

[0133] 상기 겔고분자 전해질은 기계적 강도 향상을 위하여 알루미늄, 실리카 등의 무기입자들이 분산되어 존재할 수 있다.

[0134] <양극>

[0135] 본 발명의 일 양태에서 상기 양극은 다양한 양태로 이루어진 것일 수 있으며, 예를 들면 집전체만으로 이루어진 전극, 집전체 상에 양극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층이 코팅된 전극, 및 집전체 상에 양극 활물질, 가교 고분자 매트릭스 및 액체전해질을 포함하는 복합 활물질층이 코팅된 복합전극에서 선택되는 것일 수 있다. 더욱 좋게는 이온의 전도도를 향상시키기 위한 관점에서 상기 양극은 액체전해질 또는 겔 고분자 전해질을 포함하는 것일 수 있다. 상기 활물질층을 포함하는 전극의 경우 활물질층 상에 액체전해질 또는 겔 고분자 전해질을 도포하여 일부 또는 전부 함침시키거나 표층에 포함되도록 하는 것일 수 있다. 또한, 가교 고분자 매트릭스로 이루어진 경우는 겔 고분자 전해질층과의 밀착력 및 계면 접착력이 더욱 향상될 수 있으므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0136] 더욱 구체적으로 예를 들면, 상기 양극은 i) 집전체 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체 및 iv) 상기 iii)의 복합 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체에서 선택되는 것일 수 있다.

[0137] 더욱 좋게는 상기 양극은 상기 ii) 및 iii) 에서 선택되는 것일 수 있다.

[0138] 구체적으로 상기 ii)의 경우, 상기 활물질층 상에 액체전해질 또는 겔 고분자 전해질을 도포하여 활물질층의 내부로 일부 또는 전부 함침시키거나, 또는 활물질층의 표면에 겔 고분자 전해질층을 형성하는 것일 수 있다.

[0139] 상기 집전체는 해당 기술 분야에서 사용되는 전도성이 우수한 기판이라면 제한되지 않으며, 전도성 금속, 전도성 금속산화물 등에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로 이루어진 것일 수 있다. 또한, 집전체는 기판 전체가 전도성 재료로 이루어지거나, 절연성 기판의 일면 또는 양면에 전도성 금속, 전도성 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 코팅된 형태인 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 유연성 기판으로 이루어진 것일 수 있으며, 쉽게 굽혀질 수 있어 플렉서블한 전자소자를 제공할 수 있다. 또한, 굽혔다가 다시 원래 형태로 되돌아가는 복원력을 갖는 소재로 이루어진 것일 수 있다. 또한 상기 집전체는 박막형태, 메쉬형태, 전도성기판의 일면 또는 양면에 박막 또는 메쉬 형태의 집전체가 적층되어 일체화된 형태 및 금속-메쉬 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 금속-메쉬 복합체는 박막형태의 금속과 메쉬형태의 금속 또는 고분자 소재를 가열 압착하여 일체화 함으로써 메쉬의 구멍 사이에 금속 박막이 끼어들어가 일체화되어 구부러도 금속 박막이 깨지거나 크랙이 발생하지 않는 것을 의미한다. 이와 같이 금속-메쉬 복합체를 사용하는 경우는 전지의 굽힘 시, 또는 충방전 시 집전체에 크랙이 발생하는 것을 방지할 수 있어 더욱 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체는 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철, 리튬, 코발트, 티타늄, 니켈 발포체, 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 및 이들의 복합체 등으로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0140] 본 발명의 양극의 ii)양태는 집전체 상에 양극 활물질 및 바인더를 포함하는 양극활물질 조성물을 도포하여 활물질층이 코팅된 것일 수 있다. 또한, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질을 이루기 위한 조성물을 도포함으로써 상기 활물질층의 내부로 함침되어 일부 또는 전부 도포되거나, 표면에 도포되어 겔 고분자 전해질이 형성된 것일 수 있다. 더욱 구체적으로, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도제, 개시제 및 액체전해질을 포함하는 겔 고분자 전해질 조성물을 양극 상에 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다. 또한, 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질의 구체적인 설명은 아래에서 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.

- [0141] 집전체는 앞서 설명한 바와 같으며, 양극활물질 조성물은 알루미늄 등의 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 형성하는 것일 수 있다. 이때 코팅은 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 코팅되는 것일 수 있다.
- [0142] 또는 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 양극활물질층이 형성된 양극을 제조하는 것일 수 있다. 양극활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500  $\mu\text{m}$ , 더욱 좋게는 1 ~ 200  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0143] 상기 양극활물질 조성물은 제한되는 것은 아니나 양극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 도전체를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0144] 상기 양극 활물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 리튬 일차전지 또는 이차전지를 예로 들면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 분말 형태인 것일 수 있다.
- [0145] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어진 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 제한되는 것은 아니나 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.  $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0 \leq b \leq 0.5$ 이다);  $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ , 및  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-d}\text{D}_c$  (상기 식에서,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a \leq 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a \leq 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$  및  $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$  및  $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{QO}_2$ ;  $\text{QS}_2$ ;  $\text{LiQS}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiTO}_2$ ;  $\text{LiNiVO}_4$ ;  $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq f \leq 2$ );  $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq f \leq 2$ ); 및  $\text{LiFePO}_4$ .
- [0146] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [0147] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0148] 제한되는 것은 아니나 양극활물질은 조성물 총 중량 중 20 ~ 99 중량%, 더욱 좋게는 30 ~ 95 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 또한 평균입경이 0.001 ~ 50  $\mu\text{m}$ , 더욱 좋게는 0.01 ~ 20  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것



은 아니다.

- [0149] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 고정시키는 역할을 하는 것이다. 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제한되는 것은 아니나 바인더의 함량은 총 중량 중 0.1 ~ 20 중량%, 더욱 좋게는 1 ~ 10 중량%를 사용하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 바인더 역할을 하기에 충분한 함량이나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0150] 상기 용매는 N-메틸 피롤리돈, 아세톤 및 물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당해분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 사용 가능하다. 상기 용매의 함량은 제한되지 않으며, 슬러리 상태로 양극 집전체 상에 도포가 가능할 정도의 함량이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0151] 또한, 상기 양극활물질 조성물은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0152] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0153] 상기 도전재의 함량은 양극활물질 조성물 중 0.1 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 ~ 10 중량%, 더욱 구체적으로 1 ~ 5 중량%를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 도전재의 평균입경은 0.001 ~ 1000  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 0.01 ~ 100  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0154] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 집전체 또는 활물질층 상에 코팅되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다. 이때 코팅은 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 코팅되는 것일 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질은 액체전해질, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시체에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다. 가교에 의해, 겔 고분자 전해질층의 기계적 강도 및 구조적 안정성이 향상되며, 앞서 설명된 양태의 양극과 결합되었을 때, 겔 고분자 전해질층과 양극 계면의 구조적 안정성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0155] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 코팅 공정에 적합한 점도를 갖는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 25  $^{\circ}\text{C}$ 에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정된 점도가 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 좋게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 cps인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 코팅 공정에 적용하기에 적절한 점도이므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0156] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 전체 조성물 100 중량% 중, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체를 1 ~ 50 중량%, 구체적으로 2 ~ 40 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 개시체는 0.01 ~ 50 중량%, 구체적으로 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0157] 상기 액체전해질은 1 ~ 95 중량%, 구체적으로 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 2 ~ 80 중량%로 포함되는 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0158] 상기 가교 가능한 단량체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체 또는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체와 1개의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 사용하는 것일 수 있으며, 광가교 또는 열가교 가능한 단량체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0159] 상기 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체로는 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트, 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트, 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에

톡시레이트 디아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0160] 또한, 상기 1개의 관능기를 갖는 단량체로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드 및 비닐플로라이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0161] 상기 개시제로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 광개시제 또는 열 개시제라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0162] 상기 액체전해질은 해리 가능한 염 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0163] 상기 해리 가능한 염은 제한되는 것은 아니나 구체적으로 예를 들면, 리튬헥사플루오르포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ), 리튬헥사플루오르안티모네이트( $\text{LiSbF}_6$ ), 리튬헥사플루오르아세네이트( $\text{LiAsF}_6$ ), 리튬디플루오르메탄설포네이트( $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ), 과염소산리튬( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬알루미늄네이트( $\text{LiAlO}_2$ ), 리튬테트라클로로알루미늄네이트( $\text{LiAlCl}_4$ ), 염화리튬( $\text{LiCl}$ ), 요오드화리튬( $\text{LiI}$ ), 리튬 비스옥살레이트 보레이트( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드( $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ ) (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임) 및 이들의 유도체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 해리 가능한 염의 농도는 0.1 ~ 10.0 M, 더욱 구체적으로 1 ~ 5 M인 것일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0164] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 글림계 용매, 알코올계 용매 및 비양자성 용매 등과 같은 유기용매 및 물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있다.

[0165] 또한, 상기 겔 고분자 전해질의 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다. 이 경우 상기 양극-전해질 복합체는 우수한 유연성을 가지며, 전지로 사용 시 굽힘 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동할 수 있다. 따라서 플렉서블 전지 등에 적용이 더욱 유리한 것일 수 있다.

[0166] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 단량체와 혼합이 용이하고, 액체 전해질을 함침시킬 수 있는 고분자라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(Poy(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene, PVdF-co-HFP), 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리비닐아세테이트(Polyvinylacetate, PVA), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리 에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 반드시 이에 한정된 것은 아니다.

[0167] 상기 선형 고분자는 상기 가교 고분자 매트릭스 중량에 대하여 1 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로 1 내지 80 중량%, 1 내지 70 중량%, 1 내지 60 중량%, 1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 즉, 상기 고분자 매트릭스가 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 경우, 상기 가교 가능한 고분자와 상기 선형 고분자는 99 : 1 내지 10 : 90 중량비의 범위로 포함될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다. 이에 따라, 플렉서블 전지에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.

[0168] 또한, 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 필요에 따라 무기입자를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 무기 입자는 상기 겔 고분자 전해질 조성물의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 코팅이 가능하도록 할 수 있다. 상기 무기 입자는 전해질의 이온전도도를 향상시키고 기계적인 강도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있으며, 다공성 입자인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 금속산화물, 탄소산화물, 탄소계 재료 및 유기 기복합체 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , 및  $\text{SiC}$  등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 제한되는 것은 아니나 상기 무기입자를 사용함으로써, 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 전기화학 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0169] 상기 무기 입자의 평균 직경은 제한되는 것은 아니나 0.001 $\mu\text{m}$  내지 10 $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 구체적으로 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 0.1 내지 5 $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 상기 무기입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 경우 전기화 학소자의 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.
- [0170] 상기 겔 고분자 전해질 조성물 중 상기 무기 입자의 함량이 1 ~ 50 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 40 중량%, 더욱 구체적으로 10 ~ 30 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 앞서 설명된 점도 범위인 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 종게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 cps를 만족하는 함량으로 사용되는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0171] 다음으로, 본 발명의 양극의 iii)양태는 집전체 상에 양극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층이 코팅된 복합전극인 것일 수 있다. 이때, 집전체 및 양극활물질은 앞서 설명한 바와 같으므로 더 이상의 설명은 생략한다.
- [0172] 상기 복합 활물질층은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시제에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다.
- [0173] 따라서, 상기 복합 활물질층은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제, 양극 활물질, 액체전해질을 포함하 는 복합 활물질 조성물을 집전체상에 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매 트릭스의 그물 구조 내에 양극활물질, 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다. 이때 코팅은 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉 크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린 팅 방법으로 코팅되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0174] 또는 상기 복합 활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상 기 집전체 상에 라미네이션 하여 복합 활물질층이 형성된 양극을 제조하는 것일 수 있다. 복합 활물질층의 두께 는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 0.1 ~ 200  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0175] 상기 복합 활물질 조성물의 일 양태는 전체 100 중량% 중에서, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체 1 ~ 50 중량 %, 구체적으로 1 ~ 40 중량%, 더욱 구체적으로 2 ~ 30 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 개시제는 0.01 ~ 50 중량%, 구체적으로 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 활물질의 함량은 1 ~ 95 중량%, 구체적으로 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 80 중량%인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 액체전해질은 1 ~ 95 중량%, 구체 적으로 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 2 ~ 80 중량%로 포함되는 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 필요에 따라 도전재를 더 포함할 수 있으며, 도전재의 함량은 0.1 ~ 20 중량%, 구체적으로 1 ~ 10 중량% 로 포함되는 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0176] 상기 가교 가능한 단량체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체 또는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체와 1개의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 사용하는 것일 수 있으며, 광가교 또는 열가교 가능한 단량체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0177] 상기 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체로는 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸 렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸 올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에 톡시레이트 디아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0178] 또한, 상기 1개의 관능기를 갖는 단량체로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메 틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르메타크레이 트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드 및 비닐플로라이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0179] 상기 개시제로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 광개시제 또는 열 개시제라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0180] 상기 액체전해질은 해리 가능한 염 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0181] 상기 해리 가능한 염은 제한되는 것은 아니나 구체적으로 예를 들면, 리튬헥사플루오르포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬

테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ), 리튬헥사플루오르안티모네이트( $\text{LiSbF}_6$ ), 리튬헥사플루오르아세네이트( $\text{LiAsF}_6$ ), 리튬디플루오르메탄설포네이트( $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ), 과염소산리튬( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬알루미늄네이트( $\text{LiAlO}_2$ ), 리튬테트라클로로알루미늄네이트( $\text{LiAlCl}_4$ ), 염화리튬( $\text{LiCl}$ ), 요오드화리튬( $\text{LiI}$ ), 리튬 비스옥살레이트 보레이트( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), 리튬 트리플루오로메탄설포닐이미드( $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임) 및 이들의 유도체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 해리 가능한 염의 농도는  $0.1 \sim 10.0 \text{ M}$ , 더욱 구체적으로  $1 \sim 5 \text{ M}$ 인 것일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0182] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 글림계 용매, 알코올계 용매 및 비양자성 용매 등과 같은 유기용매 및 물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있다.

[0183] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.

[0184] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(acetonitrile), 석시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 세바코니트릴(sebaconitrile) 등이 사용될 수 있다.

[0185] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(1,1-dimethyl acetate), 메틸프로피오네이트(methylpropionate), 에틸프로피오네이트(ethylpropionate),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

[0186] 상기 에테르계 용매로는 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있다.

[0187] 상기 글림계 용매로는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등이 사용될 수 있다.

[0188] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0189] 상기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0190] <음극>

[0191] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극은 다양한 양태로 이루어진 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 집전체만으로 이루어진 전극, 집전체 상에 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층이 코팅된 전극, 및 집전체 상에 음극 활물질, 가교 고분자 매트릭스 및 액체전해질을 포함하는 복합 활물질층이 코팅된 복합전극에서 선택되는 것일 수 있다. 더욱 좋게는 이온의 전도도를 향상시키기 위한 관점에서 액체전해질 또는 겔 고분자 전해질을 포함하는 것일 수 있다.

[0192] 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체만으로 이루어진 전극, i) 집전체 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체에서 선택되는 것일 수 있다.

[0193] 상기 겔 고분자 전해질은 앞서 양극에서 설명한 바와 같다.

[0194] 상기 음극에서, 상기 집전체는 박막형태, 메쉬형태, 전도성기판의 일면 또는 양면에 박막 또는 메쉬 형태의 집전체가 적층되어 일체화된 형태 및 금속-메쉬 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 금속-메



쉬 복합체는 박막형태의 금속과 메쉬형태의 금속 또는 고분자 소재를 가열 압착하여 일체화 함으로써 메쉬의 구멍 사이에 박막이 끼어들어가 일체화되어 구부러도 금속이 깨지거나 크랙이 발생하지 않는 것을 의미한다. 이와 같이 금속-메쉬 복합체를 사용하는 경우는 전지의 굽힘 시, 또는 충방전 시 집전체에 크랙이 발생하는 것을 방지할 수 있어 더욱 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다. 그 재질은 리튬 금속, 알루미늄, 알루미늄 합금, 주석, 주석합금, 아연, 아연합금, 리튬알루미늄 합금 및 기타 리튬금속 합금 등의 금속 또는 고분자 및 이들의 복합체 등으로 이루어진 것일 수 있다.

[0195] 본 발명의 일 양태에서, 음극은 상기 박막 또는 메쉬형태의 집전체를 그대로 사용하거나 박막, 메쉬 또는 금속-메쉬 복합체 형태의 집전체가 전도성 기판 상에 적층되어 일체화 된 것일 수 있다.

[0196] 또한, 상기 집전체는 당해 분야에서 사용되는 전도성이 우수한 기판이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 전도성 금속, 전도성 금속산화물 등에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로 이루어진 것일 수 있다. 또한, 집전체는 기판 전체가 전도성 재료로 이루어지거나, 절연성 기판의 일면 또는 양면에 전도성 금속, 전도성 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 코팅된 형태인 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 유연성 기판으로 이루어진 것일 수 있으며, 쉽게 굽혀질 수 있어 플렉서블한 전자소자를 제공할 수 있다. 또한, 굽혔다가 다시 원래 형태로 되돌아가는 복원력을 갖는 소재로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체는 알루미늄, 아연, 은, 주석, 산화주석, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철, 리튬, 코발트, 티타늄, 니켈 발포체, 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 및 이들의 복합체 등으로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0197] 본 발명의 음극의 ii)양태는 집전체 상에 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극활물질 조성물을 도포하여 활물질층이 코팅된 것일 수 있으며, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물이 도포되어 활물질층에 일부 또는 전부 함침되어 내부 및 표면에서 선택되는 어느 하나 이상에 겔 고분자 전해질이 형성된 전극-전해질 복합체인 것일 수 있다.

[0198] 상기 집전체는 앞서 설명한 바와 같으며, 음극활물질 조성물은 금속 박막 등의 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 음극활물질층이 형성된 음극 극판을 형성하는 것일 수 있다. 이때 코팅은 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 코팅되는 것일 수 있다.

[0199] 또는 상기 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 음극활물질층이 형성된 음극을 제조하는 것일 수 있다. 음극활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 0.1 ~ 200  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0200] 상기 음극활물질 조성물은 제한되는 것은 아니나 음극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0201] 상기 음극 활물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 리튬 일차전지 또는 이차전지를 예로 들면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 본 발명의 음극 활물질은 분말 형태인 것일 수 있다.

[0202] 더욱 구체적으로 예를 들면, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0203] 상기 리튬과 합금 가능한 금속은 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0204] 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 마나뉼 산화물 및 리튬 마나뉼 산화물 등인 것일 수 있으며, 단독 또는 2 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0205] 상기 비전이 금속 산화물은 Si,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn,  $\text{SnO}_2$ , Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te 및 Po 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합

물인 것일 수 있다.

- [0206] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연이 사용될 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0207] 제한되는 것은 아니나 음극활물질은 조성물 총 중량 중 1 ~ 90 중량%, 더욱 좋게는 5 ~ 80 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 또한 평균입경이 0.001 ~ 20  $\mu\text{m}$ , 더욱 좋게는 0.01 ~ 15  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0208] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 집전체에 고정시키는 역할을 하는 것이다. 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트이드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0209] 상기 용매는 N-메틸 피롤리돈, 아세톤 및 물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당해분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 사용 가능하다.
- [0210] 또한, 상기 음극활물질 조성물은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0211] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0212] 상기 도전재의 함량은 음극활물질 조성물 중 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 80 중량%를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0213] 또한, 도전재의 평균입경은 0.001 ~ 100  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 0.01 ~ 80  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0214] 다음으로, 본 발명의 음극의 iii)양태는 집전체 상에 음극 활물질, 가교 고분자 매트릭스 및 액체 전해질을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체인 것일 수 있다. 이때, 집전체 및 음극활물질은 앞서 설명한 바와 같으므로 더 이상의 설명은 생략한다.
- [0215] 상기 가교 고분자 매트릭스는 겔 고분자 전해질에 사용된 고분자 매트릭스와 종류가 동일하거나 또는 상이한 것일 수 있으나, 밀착력 및 계면 접착력을 더욱 향상시키고, 이온 전도도를 더욱 향상시키기 위한 관점에서는 동일한 고분자 및 가교밀도를 이루는 것이 바람직하다.
- [0216] 상기 복합 활물질층은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시제에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다.
- [0217] 따라서 상기 복합 활물질층은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제, 음극 활물질, 액체 전해질을 포함하는 복합 활물질 조성물을 집전체상에 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 음극활물질, 액체 전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다. 이때 코팅은 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 코팅되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0218] 또는 상기 복합 활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 복합 활물질층이 형성된 음극을 제조하는 것일 수 있다. 복합 활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 0.1 ~ 200  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0219] 상기 복합 활물질 조성물은 양극 활물질이 음극 활물질로 대체되면 상기 양극에 사용된 조성물과 동일하므로 추가



의 설명은 생략한다.

[0220] <전극조립체의 일 양태>

[0221] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극 상에 분리막을 적층한 후, 상기 겔 고분자 전해질 조성물을 도포하여 합침 및 경화하고, 그 위에 음극을 적층하여 제조된 것일 수 있다.

[0222] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 도포하여 합침 및 경화하고, 상기 양극 상에 분리막을 적층한 후, 상기 겔 고분자 전해질 조성물을 도포하여 합침 및 경화하고, 그 위에 음극을 적층하여 제조된 것일 수 있다.

[0223] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 음극 및 양극 사이에 전해질층을 포함하여 양극과 음극이 전기적으로 단락되는 것을 방지하는 것일 수 있다. 상기 전해질층은 겔 고분자 전해질층일 수 있다. 또한, 상기 전해질층에는 기계적강도 향상을 위해 알루미늄, 실리카 등의 무기입자들이 분산되어 존재할 수 있다. 또한 전해질층에는 상기의 분리막이 추가로 더 포함될 수 있다.

[0224] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극 및 음극에 사용되는 전해질이 서로 상이한 것일 수 있다. 즉, 전해질층을 이루는 성분 중 어느 하나 또는 둘 이상의 조성이 서로 상이하거나, 또는 함량이 상이한 것일 수 있다.

[0225] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 음극 및 양극 상에 서로 다른 조성으로 이루어지며 서로 대면되는 겔 고분자 전해질층을 더 포함하는 것일 수 있다. 즉, 서로 다른 조성으로 이루어진 이종(異種) 겔 고분자 전해질을 적어도 2개 이상 포함하는 것일 수 있으며, 각각의 겔 고분자 전해질은 양극 및 음극 상에 일체화된 것일 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질에 의해 별도의 분리막을 필요로 하지 않는 것일 수 있다.

[0226] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질이 코팅된 양극-전해질 복합체 및 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질이 코팅된 음극-전해질 복합체를 포함하고, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 다른 조성으로 이루어지며, 서로 대면되는 것일 수 있다.

[0227] 상기 ‘서로 대면되는’ 것은 직접적으로 밀착되어 대면되거나, 또는 이격되어 대면되는 것을 포함한다. 또한, ‘서로 다른 조성’은 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질을 이루는 성분 중 어느 하나 또는 둘 이상의 성분의 종류가 상이하거나 또는 함량이 상이함을 의미한다.

[0228] 더욱 좋게는 이온 전도도가 상이하거나, 에너지 준위가 상이하거나, 용해도 파라미터가 상이한 조성인 것일 수 있다.

[0229] 더욱 좋게는 이온 전도도가 상이한 것일 수 있으며, 상기 제 1 겔 고분자 전해질의 이온전도도  $IC_1$  및 제 2 겔 고분자 전해질의 이온전도도  $IC_2$ 는 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0230] [식 1]

[0231]  $IC_1 - IC_2 \geq 0.1 \text{ mS/cm}$

[0232] 또한 이와 같이, 이종(異種) 겔 고분자 전해질을 적어도 2개 이상 포함함으로써 양극 및 음극에 서로 상이한 화학조성을 가져 이온 전도도, 에너지 준위 또는 용해도 파라미터가 서로 상이한 겔 고분자 전해질층을 형성할 수 있으므로, 액체 전해질 성분이 서로 섞이지 않기 때문에 이종(異種) 전해질 층을 갖는 전지 제조가 가능하고, 넓은 범위의 전위창(potential window)을 갖는 전기화학소자를 제공할 수 있다. 또한, 양극에 접촉되는 겔 고분자 전해질 층 및 음극에 접촉되는 겔 고분자 전해질층이 서로 섞이지 않고 분리되어 이루어짐으로써, 서로 다른 종류의 기능성 첨가제를 첨가할 수 있으며, 기존 한 종류의 전해질층을 사용하는 경우에 비하여 산화/환원 안정성이 우수한 전기화학 소자를 제공할 수 있으며, 전기화학 소자의 수명 특성 등의 성능이 개선될 수 있다.

[0233] 더욱 구체적으로 각각의 전극(음극 및 양극)에 최적화된 전기화학 특성을 가지는 전해질로 구성되며, 각 전해질은 고분자 매트릭스에 의해 물리적 및 화학적으로 결합되어 각 겔 고분자 전해질층을 서로 합치하는 경우에도 액체 전해질 성분이 서로 섞이지 않는 전기화학 소자를 제공할 수 있다. 구체적으로, 음극에 접촉되는 겔 고분자 전해질은 환원전위가 낮고, 양극 쪽에 접촉되는 겔 고분자 전해질은 산화전위가 높은 고체전해질을 사용하여 넓은 전위창을 가지면서 부반응을 억제하고자 하며, 상기 각 겔 고분자 전해질 간의 용해도 파라미터가 서로 상이하여 섞이지 않는 전기화학 소자를 제공할 수 있다. 이와 같이 제조되는 경우는 추가의 액체 전해질 및 분리막을 필요로 하지 않으며, 겔 고분자 전해질을 사용함으로써 고체전해질을 사용하는 것에 비하여 전지의 충방전

효율 및 수명 특성이 더욱 우수한 전기화학 소자를 제공할 수 있다. 또한, 필요에 따라 분리막을 더 포함하여 전지의 내부 단락에 대한 안정성을 도모하고, 기계적인 물성을 향상시킨 전기화학 소자를 제공할 수 있다.

[0234] 즉, 본 발명의 전극조립체의 일 양태는 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질이 코팅된 양극-전해질 복합체, 및 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질이 코팅된 음극-전해질 복합체를 포함하며, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 다른 조성으로 이루어지며, 서로 대면되는 것일 수 있다. 이때 상기 양극 및 음극은 각각 집전체만으로 이루어진 전극, 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층이 코팅된 전극, 및 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스 및 액체전해질을 포함하는 복합 활물질층이 코팅된 복합전극에서 선택되는 것일 수 있다.

[0235] 상기 양극-전해질 복합체는 양극 및 제 1 겔 고분자 전해질이 일체화 된 것을 의미한다. 이때, 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 한층으로 이루어지거나, 또는 2 이상의 층이 적층된 형태인 것일 수 있으며, 층수는 제한되지 않는다. 또한, 일체화 된 것은 서로 중첩되어 물리적으로 결합된 것을 의미하는 것으로, 제 1 겔 고분자 전해질은 양극 상에 코팅되어 형성되는 것일 수 있으며, 코팅에 의해 양극 표면 및 기공 사이로 코팅액이 도포되어 더욱 균일하고, 밀집하게 형성될 수 있다.

[0236] 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 제 1 겔 고분자 전해질 조성물이 양극 상에 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 코팅되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다. 제 1 겔 고분자 전해질은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시제에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다. 가교에 의해, 겔 고분자 전해질층의 기계적 강도 및 구조적 안정성이 향상되며, 앞서 설명된 양태의 양극과 결합되었을 때, 겔 고분자 전해질층과 양극 계면의 구조적 안정성이 더욱 향상될 수 있다.

[0237] 따라서 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제 및 액체전해질을 포함하는 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 양극 상에 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다. 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 프린팅 공정에 적합한 점도를 갖는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 25℃에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정된 점도가 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 좋게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 cps인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 프린팅 공정에 적용하기에 적절한 점도이므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0238] 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 전체 조성물 100 중량% 중, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체를 1 ~ 50 중량%, 구체적으로 2 ~ 40 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 개시제는 0.01 ~ 50 중량%, 구체적으로 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 액체전해질은 1 ~ 95 중량%, 구체적으로 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 2 ~ 80 중량%로 포함되는 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0239] 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제 및 액체전해질의 종류는 앞서 복합 활물질 조성물에서 설명된 바와 같으므로 반복 설명을 생략한다. 또한, 제 1 겔 고분자 전해질 조성물에 사용되는 단량체는 복합 활물질 조성물에 사용된 단량체와 동일 또는 상이한 조성으로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 좋게는 동일한 단량체를 사용하여 밀착력을 더욱 향상시키는 것일 수 있다.

[0240] 또한, 상기 제 1 겔 고분자 전해질의 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다. 이 경우 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 양극-전해질 복합체는 우수한 유연성을 가지며, 전지로 사용 시 굽힘 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동할 수 있다. 따라서 플렉서블 전지 등에 적용이 가능해진다.

[0241] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 단량체와 혼합이 용이하고, 액체 전해질을 함침시킬 수 있는 고분자라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(Poy(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene, PVdF-co-HFP), 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리비닐아세테이트(Polyvinylacetate, PVA), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 반드시 이에 한정된 것은 아니다.

- [0242] 상기 선형 고분자는 상기 가교 고분자 매트릭스 중량에 대하여 1 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로 1 내지 80 중량%, 1 내지 70 중량%, 1 내지 60 중량%, 1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 즉, 상기 고분자 매트릭스가 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 경우, 상기 가교 가능한 고분자와 상기 선형 고분자는 99 : 1 내지 10 : 90 중량비의 범위로 포함될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다. 이에 따라, 플렉서블 전지에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.
- [0243] 또한, 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 필요에 따라 무기입자를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 무기 입자는 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 프린팅이 가능하도록 할 수 있다. 상기 무기 입자는 전해질의 이온전도도를 향상시키고 기계적인 강도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있으며, 다공성 입자인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 금속산화물, 탄소산화물, 탄소계 재료 및 유무기복합체 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , 및  $\text{SiC}$  등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 제한되는 것은 아니나 상기 무기입자를 사용함으로써, 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 전기화학 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0244] 상기 무기 입자의 평균 직경은 제한되는 것은 아니나  $0.001\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 구체적으로  $0.1$  내지  $10\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로  $0.1$  내지  $5\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 상기 무기입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 경우 전기화학 소자의 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.
- [0245] 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물 중 상기 무기 입자의 함량이 1 ~ 50 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 40 중량%, 더욱 구체적으로 10 ~ 30 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 앞서 설명된 점도 범위인  $0.1 \sim 10,000,000$  cps, 더욱 좋게는  $1.0 \sim 1,000,000$  cps, 더욱 바람직하게는  $1.0 \sim 100,000$  cps를 만족하는 함량으로 사용되는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0246] 또한, 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 필요에 따라 난연제를 더 포함하거나, 숙시노니트릴(succinonitrile) 및 세바코니트릴(sebaconitrile)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 양극발열 억제제를 더 포함하는 것일 수 있다. 그 함량은 제 1 겔 고분자 전해질 조성물 중 0.01 ~ 10 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%의 범위로 사용하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0247] 상기 난연제는 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 포스페이트계 난연제라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 그 함량은 제 1 겔 고분자 전해질 조성물 중 0.01 ~ 10 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%의 범위로 사용하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0248] 상기 제 1 겔 고분자 전해질의 두께는  $0.01\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 일 수 있다. 구체적으로 5 내지  $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 제 1 겔 고분자 전해질의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0249] 또한, 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 표면에서 양극 쪽으로 갈수록 가교밀도가 낮아지는 구배가 형성되는 것일 수 있다. 가교밀도 구배를 형성함으로써 충방전사이클이 더욱 향상되는 효과가 있다. 또한, 가교밀도가 높아지게 되면 기계적강도 및 구조안정성은 향상되나, 치밀한 고분자 구조로 인해 겔 고분자 전해질의 이온전도도가 하락될 수 있으나, 가교밀도 구배를 형성하는 경우 이러한 Trade-off 즉, 기계적강도 및 구조안정성뿐만 아니라 이온전도도 문제를 해결할 수 있다.
- [0250] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 2 이상의 층을 포함하는 다층구조로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 제1층 및 제2층을 포함하는 2층 구조이거나, 3층으로 이루어진 것일 수 있으며, 그 층의 개수는 제한되지 않는다.
- [0251] 이때, 상기 2 이상의 층들은 서로 동일하거나 또는 상이한 조성으로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로는 양극에 직접 대면되는 제1층은 제2층에 비하여 가교밀도 또는 염의 농도를 달리한 구배가 형성된 것일 수 있다. 구체적으로 제2층이 제1층에 비하여 가교밀도가 더욱 높거나 또는 염의 농도가 더욱 높도록 하는 것일 수 있다. 이와 같이 구배를 형성하는 경우 이온전도도를 더욱 높이고, 부반응을 억제할 수 있으므로 더욱 바람직하다.
- [0252] 또한 필요에 따라, 2 이상의 제 1 겔 고분자 전해질 사이에 분리막을 더 포함하는 것일 수 있다.

- [0253] 본 발명의 일 양태에서, 음극-전해질 복합체는 음극 및 제 2 겔 고분자 전해질이 일체화 된 것을 의미한다. 음극 및 제 2 겔 고분자 전해질은 분리되어 있을 수 있거나, 또는 제 2 겔 고분자 전해질의 일부 또는 전부가 음극에 침투되어 일체화된 것일 수 있다. 이때, 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 한층으로 이루어지거나, 2 이상의 층이 적층된 형태인 것일 수 있으며, 층수는 제한되지 않는다. 또한, 일체화 된 것은 서로 중첩되어 물리적으로 결합된 것을 의미하는 것으로, 제 2 겔 고분자 전해질은 음극 상에 코팅되어 형성되는 것일 수 있으며, 코팅에 의해 음극 표면 및 기공 사이로 코팅액이 도포되어 더욱 균일하고, 밀접하게 형성될 수 있다.
- [0254] 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 제 2 겔 고분자 전해질 조성물이 음극 상에 바코팅, 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 딥코팅 등의 코팅방법 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 코팅되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0255] 제 2 겔 고분자 전해질은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시체에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다. 가교에 의해, 겔 고분자 전해질층의 기계적 강도 및 구조적 안정성이 향상되고, 상기 예시된 양태의 음극과 결합되었을 때, 겔 고분자 전해질층과 음극 계면의 구조적 안정성이 더욱 향상된다.
- [0256] 따라서 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제 및 액체전해질을 포함하는 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 음극 상에 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다. 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물은 프린팅 공정에 적합한 점도를 갖는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 25℃에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정된 점도가 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 좋게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 프린트 공정에 적합할 수 있는 점도가 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0257] 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물 중 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시제, 액체전해질 및 무기 입자의 종류 및 함량에 대해서는 앞서 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물에서 설명한 바와 동일하므로 추가의 설명을 생략한다.
- [0258] 다만, 양극과는 달리 음극에 필요한 기능성 첨가제를 포함하는 것일 수 있으며, 제 2 겔 고분자 전해질 조성물은 필요에 따라 난연제를 더 포함하거나, 비닐렌 카보네이트, 불화에틸렌 카보네이트 및 카테콜 카보네이트에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 SEI층 안정화제를 더 포함하는 것일 수 있다. 비닐렌 카보네이트(VC)는 최초 충전과정에서 안정한 SEI층을 형성하고, 탄소 층상 구조의 박리 또는 전해질과의 직접 반응을 억제함으로써 전지의 충방전 수명을 향상시키기 위하여 사용될 수 있다. 상기 기능성 첨가제의 함량은 제 2 겔 고분자 전해질 조성물 중 0.01 ~ 30 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%의 범위로 사용하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0259] 상기 제 2 겔 고분자 전해질의 두께는 0.01 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m일 수 있다. 구체적으로 1 내지 100 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 $\mu$ m일 수 있다. 상기 제 2 겔 고분자 전해질의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0260] 또한, 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 표면에서 양극 쪽으로 갈수록 가교밀도가 낮아지는 구배가 형성되는 것일 수 있다.
- [0261] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 2 이상의 층을 포함하는 다층구조로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 2층 구조이거나, 3층으로 이루어진 것일 수 있으며, 그 층의 개수는 제한되지 않는다.
- [0262] 이때, 상기 2 이상의 층들은 서로 동일하거나 또는 상이한 조성으로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로는 음극에 직접 대면되는 제1층은, 제1층에 대면되는 제2층에 대하여 가교밀도 또는 염의 농도를 달리한 구배가 형성된 것일 수 있다. 구체적으로 제2층이 제1층에 비하여 가교밀도가 더욱 높거나 또는 염의 농도가 더욱 높도록 하는 것일 수 있다. 이와 같이 구배를 형성하는 경우 이온전도도를 더욱 높이고, 부반응을 억제할 수 있으므로 더욱 바람직하다.
- [0263] 또한 본 발명에서 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 다른 조성으로 이루어지는데 특징이 있다.
- [0264] 더욱 구체적으로는 가교 고분자의 종류를 달리 사용하거나, 유기용매의 종류를 달리 사용하거나, 해리 가능한 염의 종류를 달리 사용하거나, 또는 기능성 첨가제를 첨가하거나, 또는 조성을 달리함으로써 서로 상이한 예나



지 준위를 갖도록 할 수 있다. 이에 따라 넓은 범위의 전위창(potential window)을 제공할 수 있다. 더욱 구체적으로, 양극에 결합된 제 1 겔 고분자 전해질은 높은 HOMO(Highest occupied molecular orbital) 에너지준위를 갖도록 조성을 하고, 음극에 결합된 제 2 겔 고분자 전해질은 낮은 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital) 에너지준위를 갖도록 조성을 함으로써 부반응 없이도 넓은 범위의 전위창을 제공할 수 있다.

[0265] 더욱 구체적으로 하기 식 2 및 식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0266]  $|C_e| < |CE_H|$  [식 2]

[0267]  $|A_e| < |AE_L|$  [식 3]

[0268] 상기 식 2 및 3에서  $C_e$ 는 양극 활물질의 에너지 준위이고,  $A_e$ 는 음극 활물질의 에너지 준위이며,  $CE_H$ 는 제 1 겔 고분자 전해질의 HOMO의 에너지 준위이고,  $AE_L$ 는 제 2 겔 고분자 전해질의 LUMO의 에너지 준위이다.

[0269] 또한, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 에너지 준위 차이가 0.01 eV 이상인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 0.01 ~ 7 eV인 것일 수 있다.

[0270] HOMO의 에너지준위는 전자가 결합에 참여할 수 있는 가장 높은 에너지를 가지는 분자 오비탈이고, LUMO의 에너지준위는 전자의 비결합 영역에서 가장 에너지가 낮을 때의 분자 오비탈을 나타낸다. HOMO 및 LUMO 에너지준위는 양자역학에 근간을 둔 모든 방법을 이용해서 계산할 수 있으며, 대표적인 방법으로는 밀도함수이론(density functional theory, DFT) 및 압이니시오(ab initio) 분자계도법이 있다.

[0271] 상기 에너지 준위는 염의 종류, 염의 농도 및 용매의 종류에 따라 변경될 수 있다.

[0272] 또한, 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질에 사용된 액체 전해질이 서로 섞이지 않도록 하기 위하여, 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 용해도 파라미터(solubility parameter)가 서로 상이한 조성으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0273] 더욱 구체적으로, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 용해도 파라미터 차이가  $0.1 \text{ MPa}^{1/2}$  이상, 더욱 구체적으로  $0.1 \sim 20 \text{ MPa}^{1/2}$ , 더욱 좋게는  $1 \sim 20 \text{ MPa}^{1/2}$ , 더욱 좋게는  $2 \sim 20 \text{ MPa}^{1/2}$  차이가 나는 것이 바람직하다.

[0274] 상기 용해도 파라미터는 액체 전해질에 사용되는 유기용매에 의해서 달라지는 것일 수 있다.

[0275] 상기 용해도 파라미터는 서로 비상용성임을 나타내기 위한 선정 기준으로서, Charles M. Hansen의 저서(Charles M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd Edition", 2nd Ed, CRC Press, 2007)에 기재된 방법에 따라 계산될 수 있다.

[0276] 상기 관점에서 상기 제1겔 고분자 전해질 층은 용매로 카보네이트계 유기용매를 포함하고, 제2겔 고분자 전해질 층은 유기용매로 에테르계 유기용매를 포함하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0277] 상기 에테르계 용매는 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란 및 테트라히드로퓨란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0278] 또한, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질의 염의 농도를 달리한 것일 수 있으며, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질 중 적어도 한층은 염의 농도가 2 몰 이상인 것일 수 있다. 더욱 좋게는 음극에 적층되는 제 2 겔 고분자 전해질의 염의 농도가 제 1 겔 고분자 전해질의 염의 농도보다 높은 것이 바람직하며, 더욱 구체적으로 제 1 겔 고분자 전해질의 염의 농도는 0.1 ~ 2.5 몰이고, 제 2 겔 고분자 전해질의 염의 농도가 2몰 이상, 더욱 구체적으로 3 ~ 10 몰인 것일 수 있다. 제 2 겔 고분자 전해질의 염의 농도가 고농도일 경우 환원전위가 더 낮아지게 되어, 제 1 겔 고분자 전해질과 제 2 겔 고분자 전해질의 에너지 준위 차이가 더 넓어지게 될 수 있다. 또한 염의 농도가 높아질수록 cohesive energy가 증가 하게 되어, 제1 겔 고분자 전해질과 제2 겔 고분자 전해질의 용해도 파라미터 차이가 커지게 될 수 있다.



- [0279] 이때 상기 제 1 겔 고분자 전해질과 제 2 겔 고분자 전해질이 동일한 용매 및 동일한 염을 사용하고 단지 염의 농도만 다르게 하는 경우에도 에너지 준위 또는 용해도 파라미터가 달라질 수 있다.
- [0280] 일반적으로 사용되는 1몰의 염을 포함하는 액체전해질은, 용매화에 참여하지 않는 자유 상태의 용매 분자가 다수 존재하며, 상기 용매화에 참여하지 않는 용매 분자는 전기화학적으로 분해되기 쉬운 전지의 수명 특성을 저하를 초래한다. 반면에, 본 발명은 2몰 이상의 고농도 액체전해질을 사용하므로, 염의 농도가 높아 대부분의 용매가 용매화(solvation)에 참여하게 되며, 용매화에 참여하지 않는 자유 상태의 용매 분자가 거의 존재하지 않게 되며, 이에 따라 전지의 수명 특성 향상을 도모할 수 있다.
- [0281] 또한 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체는 양극에 제 1 겔 고분자 전해질을 포함하고, 음극에 제 2 겔 고분자 전해질을 포함하며, 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 서로 이온전도도가 상이한 것일 수 있다. 상기 이온전도도가 상이함은 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질을 이루는 용매의 종류가 상이하거나, 해리 가능한 염의 종류가 상이하거나, 해리 가능한 염의 농도가 상이하거나, 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 종류가 상이하거나, 가교 고분자 매트릭스를 이루는 단량체의 함량이 상이하거나, 성능향상제의 종류가 상이하거나, 성능향상제의 농도가 상이하거나, 가교제의 종류가 상이한 것일 수 있다. 즉, 겔 고분자 전해질을 이루는 조성 및 함량 중 어느 하나 이상이 서로 상이하여 이온전도도가 0.1 mS/cm 이상 차이가 나는 것일 수 있다. 이와 같이 이온전도도 범위에서 상기 양극 및 음극에 각각 최적화된 이온 흐름을 조절할 수 있는 전기화학소자를 제공할 수 있다. 즉, 양극, 분리막 및 음극 각각에 최적화된 용매, 염, 염의 농도, 단량체의 종류 및 함량을 구성할 수 있어, 전극 및 분리막에 최적화된 이온 흐름을 조절할 수 있다.
- [0282] 본 발명에서 ‘용매의 종류가 상이’, ‘염의 종류가 상이’, ‘염의 농도가 상이’, ‘단량체의 종류가 상이’ 및 ‘단량체의 함량이 상이’ 함은 적외선 분광 분석을 통하여 확인할 수 있다. 구체적으로 용매의 종류 또는 염의 종류가 상이한 전해질이 도포 또는 함침된 경우, 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각을 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(Fourier transform infrared spectroscopy, 670-IR, Varian)로 분석을 수행하여, 적외선을 조사했을 때의 반사광을 분광함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼으로부터 물질 특성에서 유래되는 피크 강도에 따라 물질의 종류 또는 농도가 구별될 수 있다.
- [0283] 또한, 필요에 따라 X선 광전자 분석, 유도 결합 플라즈마 질량 분석, 핵자기 공명 분광 분석 및 비행시간형 이차이온 질량 분석 등을 통하여 확인할 수 있다.
- [0284] 본 발명의 일 양태에서, 양극 및 음극에 각각 별도의 최적화된 성능향상제를 도입하여 양극, 분리막 및 음극에서 발생하는 부반응에 따른 문제를 해결하고, 각각의 전극 및 분리막의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0285] 구체적으로 상기 제 1 겔 고분자 전해질 및 제 2 겔 고분자 전해질은 각각 독립적으로 필요에 따라 성능향상제를 포함할 수 있으며, 예를 들면, 고전압 안정성 향상제, 고온 안정성 향상제, 전해질 젖음성 향상제, 계면 안정화제, 가스 발생 억제제, 난연 특성 향상제, 전극 접착력 향상제 및 음이온 안정화제 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 제 1 겔 고분자 전해질은 고전압 안정성 향상제, 고온 안정성 향상제 및 전해질 젖음성 향상제 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 제 2 겔 고분자 전해질은 계면 안정화제 및 가스 발생 억제제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0286] 상기 성능향상제는 상기 각 겔 고분자 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 총계는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 좋게는 0.1 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0287] 일 양태로, 상기 고전압 안정성 향상제는 프로프-1-엔-1,3-술폰, 프로판 술폰, 부탄 술폰, 에틸렌 설페이트, 에틸렌 프로필렌 설페이트, 트리메틸렌 설페이트, 비닐 설펜, 메틸 설펜, 페닐 설펜, 벤질 설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 2-메틸 무수 말레인산, 숙시노니트릴, 글루타르니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 세마코니트릴, 아젤레익 디니트릴, 부틸아민, N,N-디시클로헥실카보디아민, N,N-디메틸 아미노 트리메틸 실란, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란 및 프로필렌카보네이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0288] 일 양태로, 상기 고온 안정성 향상제는 프로판 술폰, 프로펜 술폰, 디메틸 설펜, 디페닐 설펜, 디비닐 설펜, 메탄 설펜산, 프로필렌 설펜, 3-불화톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2-플루오로비페닐, 디시아노부텐, 트리스(-트리메틸-실릴)-포스파이트, 피리딘, 4-에틸 피리딘, 4-아세틸 피리딘 및 3-시아노 피리딘 등에서 선택되는 어느 하

나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

- [0289] 일 양태로, 상기 전해질 젖음성 향상제는 리튬비스(플루오르설포닐)이미드, 리튬비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 말레익산, 타닉산, 실리콘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 지르코니아 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 징크 옥사이드, 망간 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 아이언 옥사이드, 바륨 옥사이드, 몰리브덴 옥사이드, 루테튬 옥사이드 및 제올라이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0290] 일 양태로, 상기 계면 안정화제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 메틸렌에틸렌카보네이트, 메틸렌메틸에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 플루오로  $\gamma$ -부티로락톤, 디플루오로  $\gamma$ -부티로락톤, 클로로  $\gamma$ -부티로락톤, 디클로로  $\gamma$ -부티로락톤, 브로모  $\gamma$ -부티로락톤, 디브로모  $\gamma$ -부티로락톤, 니트로  $\gamma$ -부티로락톤, 시아노  $\gamma$ -부티로락톤 및 몰리브덴 황화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0291] 일 양태로, 상기 가스 발생 억제제는 디페닐 설편, 디비닐 설편, 비닐 설편, 페닐 설편, 벤질 설편, 테트라메틸렌 설편, 부타디엔 설편, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디페타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실레이티드(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실레이티드(6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0292] 일 양태로, 상기 난연 특성 향상제는 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 플루오로디메틸카보네이트, 플루오로에틸메틸카보네이트, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디메틸메틸포스페이트, 디에틸메틸포스페이트, 트리메톡시에톡시에틸포스페이트, 트리메톡시에톡시트리플루오로포스페이트, 트리에톡시카르보닐옥시에틸포스페이트, 싸이클로포스파젠, 플루오로포스파젠 및 테트라플루오로에틸트리플루오로에틸 에테르 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0293] 일 양태로, 상기 전극 접착력 향상제는 아세토나이트릴, 티오펜아세토나이트릴, 메톡시페닐아세토나이트릴, 플루오로페닐아세토나이트릴, 아크릴로나이트릴, 메톡시아크릴로나이트릴 및 에톡시아크릴로나이트릴 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0294] 일 양태로, 상기 음이온 안정화제는 디메틸설편, 설포레인 및 벤지이미다졸 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0295] [전기화학소자의 제조방법]
- [0296] 이하는 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0297] 본 발명의 일 양태에 따른 제조방법은 코팅방법으로 양극 및 음극을 제조한 후, 양극, 분리막 및 음극을 적층하고 타발 등의 방법으로 전극조립체를 제조할 수 있으므로 연속적으로 제조가 가능하고 공정이 간단하여 생산성이 매우 향상된 전기화학소자를 제조할 수 있다.
- [0298] 또한, 상기와 같이 제조된 전기화학소자를 상부시트 및 하부시트 사이에 두고 가열 압착하여 밀봉한 후, 상기 전기화학소자의 양극집전체 및 음극집전체가 외부로 노출되도록 상부시트 및 하부시트에 개방부를 형성함으로써 별도의 단자부가 없이도 전지로 사용이 가능하므로 다양한 형태로 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0299] 본 발명의 전기화학소자를 제조하기 위한 일 양태는,
- [0300] 일부분에 개방부가 형성된 상부시트 및 하부시트가 공급되며,
- [0301] 전극조립체의 양극 집전체 상에 상기 상부시트를 밀착시키고, 음극 집전체 상에 상기 하부시트를 밀착시킨 상태에서 가열 압착하여, 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 형성

하는 단계;

- [0302] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0303] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극조립체 제조 시 양극, 분리막 및 음극은 각각의 롤러에서부터 연속적으로 공급되는 것일 수 있다. 또한, 양극 및 음극 중 적어도 어느 하나 이상에 겔 고분자 전해질 층이 형성되며, 양극 및 음극이 적층된 상태에서 타발을 하므로 양극 및 음극의 크기가 실질적으로 동일한 것일 수 있다.
- [0304] 또한, 양극, 분리막 및 음극이 적층된 상태에서 타발을 하므로 양극, 분리막 및 음극의 크기가 실질적으로 동일한 것일 수 있다. 여기서 실질적으로 동일하다는 것은 앞서 설명한 바와 같이 오차범위가  $\pm 10 \mu\text{m}$  이내인 것을 의미한다.
- [0305] 다음으로 상기 전극조립체의 양극 집전체 상에 상부시트를 밀착시키고, 음극 집전체 상에 하부시트를 밀착시킨 상태에서 가열 압착하여 상기 전극조립체의 가장자리를 따라 상기 상부시트와 하부시트가 일체화된 밀봉부를 형성한다. 이때, 상기 상부시트 및 하부시트는 기재층, 배리어층 및 실링층을 포함하며, 상기 실링층이 집전체와 밀착되도록 적층한다. 상기 가열 압착은 가열판 또는 가열롤러 등 통상의 가열 가압수단을 이용하는 것일 수 있다. 상기 가열 가압에 의해 실링층의 고분자 소재가 녹아 서로 붙어서 밀폐되어 밀봉부를 형성하며, 또한, 집전체와 밀착되어 접착되는 것일 수 있다. 상기 가열 가압 시 온도 및 압력은 실링층에 사용되는 고분자 소재의 용점 이상의 온도인 것이 바람직하며, 고분자 소재의 종류에 따라 달라질 수 있으므로 제한되지 않는다.
- [0306] 또한, 상기 상부시트 및 하부시트 중 적어도 어느 하나 이상의 실링층에 격벽이 형성되어 상기 전극조립체를 용이하게 수용하도록 함으로써 생산성을 향상시킬 수 있으며, 또한, 상기 전극조립체를 적어도 두 층 이상 적층하는 경우 전극조립체로부터 밀봉부까지의 이격 거리에 의해 형성되는 공간부의 크기를 조절할 수 있다.
- [0307] 상기 상부시트 및 상기 하부시트는 일부분에 개방부를 포함하여 상기 양극 집전체 및 음극 집전체를 외부로 노출시키는 것일 수 있다. 이때, 상기 개방부는 상기 상부시트 및 하부시트에 통상적으로 해당분야에서 사용되는 절단 수단, 구체적으로 예를 들면 레이저 커팅이나, 금형 타발, 다이커팅 등에 의해 미리 형성된 것일 수 있다. 또는 미리 형성하지 않고 상기 밀봉과정을 거친 후 레이저 커팅 등의 방법으로 개방부를 형성하는 것일 수 있다.
- [0308] 상기 전극조립체를 제조하는 방법의 제 1 양태는
- [0309] 양극 집전체 또는 양극 활물질층상에 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 양극-전해질 복합체를 제조하는 단계;
- [0310] 상기 양극-전해질 복합체 상에 분리막을 적층하고 겔 고분자 전해질 조성물을 도포한 후, 경화하는 단계; 및
- [0311] 상기 분리막 상에 음극을 적층한 후, 타발하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0312] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0313] 상기 전극조립체를 제조하는 방법의 제 2 양태는
- [0314] 양극 집전체 또는 양극 활물질층상에 분리막을 적층하고, 겔 고분자 전해질 조성물을 도포한 후 경화하는 단계; 및
- [0315] 상기 분리막 상에 음극을 적층한 후, 타발하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0316] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0317] 이때 상기 겔고분자 전해질 조성물이 양극 활물질층 및 분리막에 충분히 함침되도록 도포하는 것일 수 있다.
- [0318] 상기 전극조립체 제조 제 1 양태 및 제 2 양태에서, 상기 음극은 앞서 설명한 바와 같이, 집전체만으로 이루어진 전극, i) 집전체 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, ii) 집전체 상에 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층 상에 겔 고분자 전해질이 도포된 전극-전해질 복합체, 및 iii) 집전체 상에 전극 활물질, 가교 고분자 매트릭스, 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 복합 활물질층을 포함하는 전극-전해질 복합체 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0319] 상기 전극조립체를 제조하는 방법의 제 3 양태는
- [0320] 양극 집전체 또는 양극 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 양극-전해질 복합체를 제조하는 단계;

- [0321] 음극 집전체 또는 음극 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 음극-전해질 복합체를 제조하는 단계;
- [0322] 상기 양극-전해질 복합체 및 음극-전해질 복합체의 집전체가 최외층이 되도록 적층한 후, 타발하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0323] 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0324] 이때 상기 제 3 양태에서 상기 겔 고분자 전해질 조성물을 도포하는 단계를 2회 이상 반복하여 실시함으로써, 겔 고분자 전해질이 활물질층의 표면에 겔 고분자 전해질 층을 형성하도록 하는 것일 수 있다. 이와 같이 겔 고분자 전해질 층을 형성하는 경우는 별도의 분리막을 필요로 하지 않는 것일 수 있으나, 필요에 따라서는 상기 제 3양태에서 양극 및 음극 사이에 별도의 분리막을 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 분리막은 액체전해질 또는 겔 고분자 전해질이 도포된 상태에서 적층되는 것일 수 있다.
- [0326] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0327] [실시예 1]
- [0328] 1) 양극-전해질 복합체의 제조
- [0329] 양극활물질로 리튬니켈망간코발트 복합산화물( $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ) 94중량%, 도전재로 덴카블랙(Denka Black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3 중량%를 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 고형분 함량 50 중량%가 되도록 첨가하여 양극활물질 조성물(양극 혼합물 슬러리)을 제조하였다. 상기 양극활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 활물질 층이 코팅된 양극을 준비하였다.
- [0330] 제조된 양극의 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 양극-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0331] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 4.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 95 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.
- [0332] 2) 음극-전해질 복합체의 제조
- [0333] 음극으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 구리 박막을 사용하고, 상기 구리 박막 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 음극-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0334] 3) 분리막의 제조
- [0335] 분리막으로 22  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리올레핀계 다공막(W-Scope사)을 사용하고, 상기 분리막 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 겔 고분자 전해질 조성물이 함침된 분리막을 제조하였다.
- [0336] 4) 전극조립체의 제조
- [0337] 상기 제조된 양극-전해질 복합체, 분리막 및 음극-전해질 복합체를 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다. 제조된 전극조립체의 두께는 130  $\mu\text{m}$ 이었다.
- [0338] 상기 제조된 전극조립체를 톱슨나이프를 이용하여 가로 20 mm, 세로 40 mm의 크기로 타발하였다.
- [0339] 5) 전기화학소자의 제조
- [0340] 50  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리프로필렌 필름에 1  $\mu\text{m}$ 의 두께의 집착층이 코팅된 기재층에, 배리어층으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 박막과 실링층으로 35  $\mu\text{m}$ 의 두께의 ASSEMS사, FA3030 필름을 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상부시트 및 하부시트를 제조하였다. 상기 상부시트 및 하부시트의 일부분에 톱슨나이프로 직경 6 mm의 개방부를 형성하였다.



- [0341] 이후, 상기 상부시트와 하부시트의 사이에 전극조립체를 위치시키고, 120 °C에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상기 상부시트와 하부시트의 개방부를 통해 양극 및 음극 집전체가 직접 외부로 노출된 전기화학소자를 제조하였다.
- [0342] [실시예 2]
- [0343] 1) 양극-전해질 복합체의 제조
- [0344] 양극활물질로 리튬니켈망간코발트 복합산화물( $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ) 94중량%, 도전재로 덴카블랙(Denka Black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3 중량%를 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 고형분 함량 50 중량%가 되도록 첨가하여 양극활물질 조성물(양극 혼합물 슬러리)을 제조하였다. 상기 양극활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120 °C에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 활물질 층이 코팅된 양극을 준비하였다.
- [0345] 제조된 양극의 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 양극-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0346] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 4.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 95 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.
- [0347] 2) 음극-전해질 복합체의 제조
- [0348] 음극활물질로 인조흑연 95 중량%, 도전재로 C65 1 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 4 중량%를 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 고형분 함량 50 중량%가 되도록 첨가하여 음극활물질 조성물(음극 혼합물 슬러리)을 제조하였다. 상기 음극활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 구리 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120 °C에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 활물질 층이 코팅된 음극을 준비하였다.
- [0349] 제조된 음극의 활물질층 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 음극-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0350] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 4.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 95 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.
- [0351] 3) 분리막의 제조
- [0352] 분리막으로 22  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리올레핀계 다공막(W-Scope사)을 사용하고, 상기 분리막 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 겔 고분자 전해질 조성물이 함침된 분리막을 제조하였다.
- [0353] 4) 전극조립체의 제조
- [0354] 상기 제조된 양극-전해질 복합체, 분리막 및 음극-전해질 복합체를 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다. 제조된 전극조립체의 두께는 200  $\mu\text{m}$ 이었다.
- [0355] 상기 제조된 전극조립체를 톰슨나이프를 이용하여 가로 20 mm, 세로 40 mm의 크기로 타발하였다.
- [0356] 5) 전기화학소자의 제조
- [0357] 50  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리프로필렌 필름에 1  $\mu\text{m}$ 의 두께의 접착층이 코팅된 기재층에, 배리어층으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 박막과 실링층으로 35  $\mu\text{m}$ 의 두께의 ASSEMS사, FA3030 필름을 120 °C에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상부시트 및 하부시트를 제조하였다. 상기 상부시트 및 하부시트의 일부분에 톰슨나이프로 직경 6 mm의 개방부를 형성하였다.
- [0358] 이후, 상기 상부시트와 하부시트의 사이에 전극조립체를 위치시키고, 120 °C에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상기 상부시트와 하부시트의 개방부를 통해 양극 및 음극 집전체가 직접 외부로 노출된 전기화학소자를 제조하였다.



였다.

[0359] [실시예 3]

[0360] 1) 양극-전해질 복합체의 제조

[0361] 양극활물질로 리튬니켈망간코발트 복합산화물( $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ) 48중량%, 도전재로 덴카블랙 (denka black) 12 중량%, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 3.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로파논 0.1 중량%, 액체 전해질 36 중량%를 첨가하여 복합 활물질 조성물을 제조하였다. 상기 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다. 상기 복합 활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 60  $\mu\text{m}$ 의 두께의 복합 활물질층이 코팅된 양극을 제조하였다.

[0362] 상기 양극 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 양극-전해질 복합체를 제조하였다.

[0363] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로파논 0.1 중량%, 액체 전해질 42 중량%, 평균입도가 500 nm인 알루미나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 50 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.

[0364] 2) 음극-전해질 복합체의 제조

[0365] 음극으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 구리 박막을 사용하고, 상기 구리 박막 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 음극-전해질 복합체를 제조하였다.

[0366] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로파논 0.1 중량%, 액체 전해질 42 중량%, 평균입도가 500 nm인 알루미나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 50 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.

[0367] 3) 전극조립체의 제조

[0368] 상기 제조된 양극-전해질 복합체 및 음극-전해질 복합체를 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다. 제조된 전극조립체의 두께는 150  $\mu\text{m}$ 이었다.

[0369] 상기 제조된 전극조립체를 톱슨나이프를 이용하여 가로 20 mm, 세로 40 mm의 크기로 타발하였다.

[0370] 4) 전기화학소자의 제조

[0371] 50  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리프로필렌 필름에 1  $\mu\text{m}$ 의 두께의 접착층이 코팅된 기재층에, 배리어층으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 박막과 실링층으로 35  $\mu\text{m}$ 의 두께의 ASSEMS사, FA3030 필름을 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상부시트 및 하부시트를 제조하였다. 상기 상부시트 및 하부시트의 일부분에 톱슨나이프로 직경 6 mm의 개방부를 형성하였다.

[0372] 이후, 상기 상부시트와 하부시트의 사이에 전극조립체를 위치시키고, 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상기 상부시트와 하부시트의 개방부를 통해 양극 및 음극 집전체가 직접 외부로 노출된 전기화학소자를 제조하였다.

[0373] [실시예 4]

[0374] 1) 양극-전해질 복합체의 제조

[0375] 양극활물질로 리튬니켈망간코발트 복합산화물( $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ) 48중량%, 도전재로 덴카블랙 (denka black) 12 중량%, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 3.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로파논 0.1 중량%, 액체 전해질 36 중량%를 첨가하여 복합 활물질 조성물을 제조하였다. 상기 액체 전해질로는, 에

틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다. 상기 복합 활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 60  $\mu\text{m}$ 의 두께의 복합 활물질층이 코팅된 양극을 제조하였다.

[0376] 상기 양극 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 양극-전해질 복합체를 제조하였다.

[0377] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 42 중량%, 평균입도가 500 nm인 알루미나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 50 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.

[0378] 2) 음극-전해질 복합체의 제조

[0379] 음극활물질로 리튬티타네이트 분말 48 중량%, 도전제로 덴카블랙 12 중량%, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 3.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 36 중량%를 첨가하여 복합 활물질 조성물을 제조하였다. 상기 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다. 상기 복합 활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 60  $\mu\text{m}$ 의 두께의 복합 활물질층이 코팅된 음극을 준비하였다.

[0380] 상기 음극 상에 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ 로 20초간 조사하여 음극-전해질 복합체를 제조하였다.

[0381] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 7.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 42 중량%, 평균입도가 500 nm인 알루미나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 50 중량%를 혼합하였으며, 액체 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 50 부피%, 프로필렌 카보네이트 50 부피%로 혼합된 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체전해질을 사용하였다.

[0382] 3) 전극조립체의 제조

[0383] 상기 제조된 양극 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다. 제조된 전극조립체의 두께는 200  $\mu\text{m}$ 이었다.

[0384] 상기 제조된 전극조립체를 톱슨나이프를 이용하여 가로 20 mm, 세로 40 mm의 크기로 타발하였다.

[0385] 4) 전기화학소자의 제조

[0386] 50  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리프로필렌 필름에 1  $\mu\text{m}$ 의 두께의 접착층이 코팅된 기재층에, 배리어층으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 박막과 실링층으로 35  $\mu\text{m}$ 의 두께의 ASSEMS사, FA3030 필름을 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상부시트 및 하부시트를 제조하였다. 상기 상부시트 및 하부시트의 일부분에 톱슨나이프로 직경 6 mm의 개방부를 형성하였다.

[0387] 이후, 상기 상부시트와 하부시트의 사이에 전극조립체를 위치시키고, 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상기 상부시트와 하부시트의 개방부를 통해 양극 및 음극 집전체가 직접 외부로 노출된 전기화학소자를 제조하였다.

[0388] [실시예 5]

[0389] 1) 양극-전해질 복합체의 제조

[0390] 양극활물질로 평균입경이 5 $\mu\text{m}$ 인 리튬코발트 복합산화물( $\text{LiCoO}_2$ )95중량%, 도전제로 평균입경이 40nm인 Super-P 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3중량%를 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 고형분 함량 50 중량%가 되도록 첨가하여 양극활물질 조성물(양극 혼합물 슬러리)을 제조하였다.

[0391] 상기 양극활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 건

조한 후, 롤 프레스로 압연하여 40  $\mu\text{m}$  두께의 활물질층이 코팅된 양극(기공도 15 부피%)을 준비하였다.

- [0392] 제조된 양극의 활물질층 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$  로 20초간 조사하여 가교하였으며 제 1 겔 고분자 전해질이 형성된 41  $\mu\text{m}$  두께의 양극-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0393] 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 9.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 87 중량% 및 제 1 성능향상제로 프로판 술포 3 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 전기화학적 산화 안정성이 우수한 환형 카보네이트계 유기용매인 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25℃에서 5 cps 이었다.
- [0394] 2) 음극-전해질 복합체의 제조
- [0395] 음극활물질로 천연흑연분말 96 중량%, 도전제로 평균입경이 40nm인 카본블랙 2 중량%, 바인더로 스티렌-부타디엔 러버 1 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 1 중량%를 물에 첨가하여 음극활물질 조성물(음극 혼합물 슬러리)을 제조하였다. 상기 음극활물질 조성물을 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 구리 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120 ℃에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 40  $\mu\text{m}$  두께의 활물질층이 코팅된 음극(기공도 20 부피%)을 준비하였다.
- [0396] 제조된 음극의 활물질층 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$  로 20초간 조사하여 가교하였으며 41  $\mu\text{m}$  두께의 제 2 겔 고분자 전해질이 형성된 음극-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0397] 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 9.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 87 중량% 및 제 2 성능향상제로 비닐 설펜 3 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 전기화학적 환원 안정성이 우수한 선형 에테르계 유기용매인 디메톡시에탄(dimethoxyethane)에 4몰의  $\text{LiFSi}$ 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25℃에서 50 cps 이었다.
- [0398] 3) 분리막-전해질 복합체의 제조
- [0399] 분리막으로 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 폴리오레핀계 미다공막(셀가드사, celgard3501)을 사용하였다. 준비된 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000  $\text{mW}/\text{cm}^{-2}$  로 20초간 조사하여 가교하였으며 제 3 겔 고분자 전해질 층이 형성된 30  $\mu\text{m}$  두께의 분리막-전해질 복합체를 제조하였다.
- [0400] 상기 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 9.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 87 중량% 및 제 3 성능향상제로 트리에틸포스페이트 3 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 분리막에 젖음성이 우수한 선형 카보네이트계 혼합유기용매인 에틸렌 카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 3 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25℃에서 5 cps 이었다.
- [0401] 3) 전극조립체의 제조
- [0402] 상기 제조된 양극-전해질 복합체, 분리막-전해질 복합체 및 음극-전해질 복합체를 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다. 제조된 전극조립체의 두께는 200  $\mu\text{m}$ 이었다.
- [0403] 상기 제조된 전극조립체를 톱슨나이프를 이용하여 가로 20 mm, 세로 40 mm의 크기로 타발하였다.
- [0404] 4) 전기화학소자의 제조
- [0405] 50  $\mu\text{m}$ 의 두께의 폴리프로필렌 필름에 1  $\mu\text{m}$ 의 두께의 접착층이 코팅된 기재층에, 배리어층으로 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 박막과 실링층으로 35  $\mu\text{m}$ 의 두께의 ASSEMS사, FA3030 필름을 120 ℃에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상부시트 및 하부시트를 제조하였다. 상기 상부시트 및 하부시트의 일부분에 톱슨나이프로 직경 6 mm의 개방부를 형성하였다.
- [0406] 이후, 상기 상부시트와 하부시트의 사이에 전극조립체를 위치시키고, 120 ℃에서 10초 동안 라미네이션을 통해 상기 상부시트와 하부시트의 개방부를 통해 양극 및 음극 집전체가 직접 외부로 노출된 전기화학소자를 제조하였다.

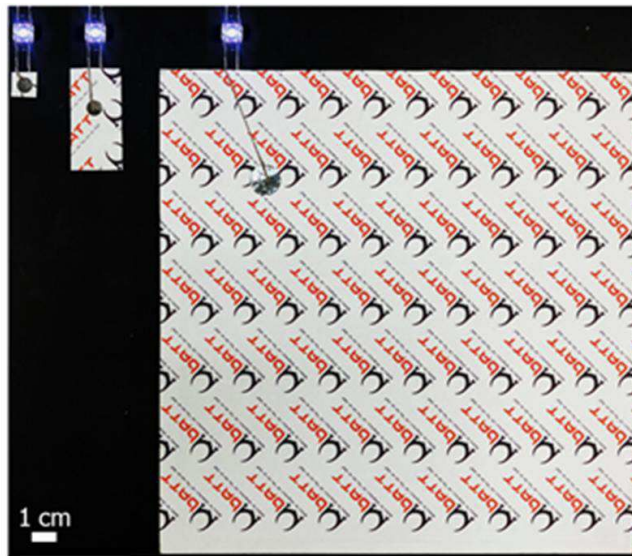
- [0408] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0409] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

### 부호의 설명

- [0410] 1000 : 전기화학소자
- 100 : 전극조립체
- 10 : 양극
- 20 : 음극
- 11 : 양극 집전체
- 12 : 양극 활물질층
- 21 : 음극 집전체
- 22 : 음극 활물질층
- 30 : 분리막
- 200 : 상부시트
- 201 : 상부시트의 개방부
- 210 : 기재층
- 220 : 배리어층
- 230 : 실링층
- 231 : 격벽
- 300 : 하부시트
- 301 : 하부시트의 개방부
- 310 : 기재층
- 320 : 배리어층
- 330 : 실링층
- 331 : 격벽
- 400 : 밀봉부
- 500 : 공간부

도면

도면1

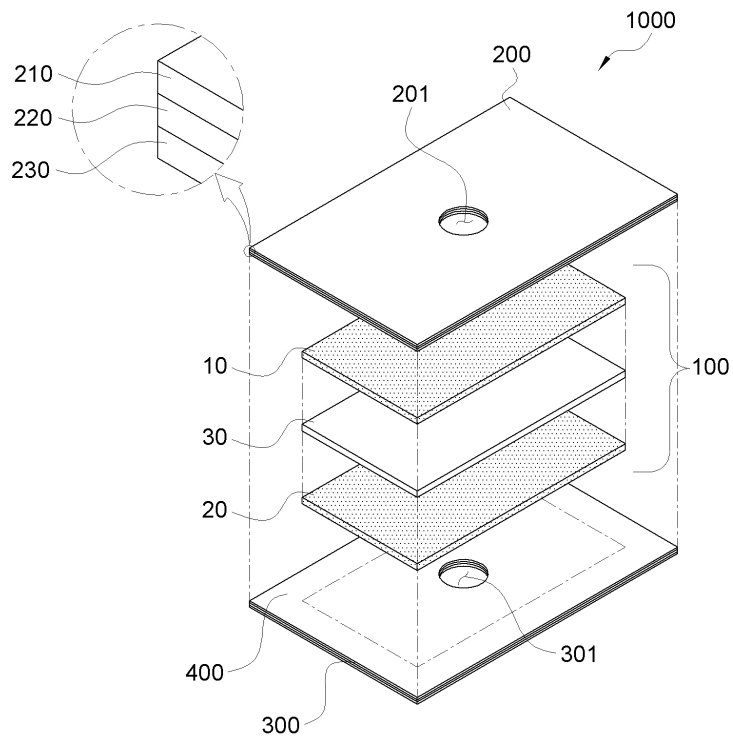


도면2

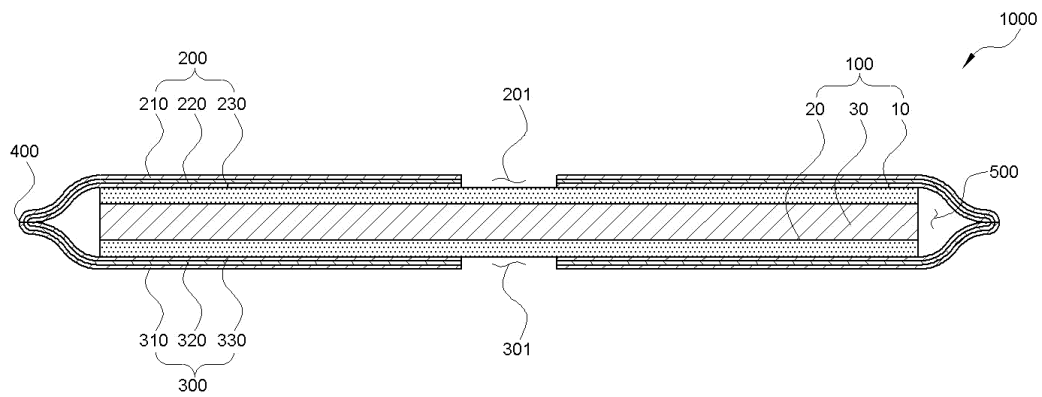




도면3



도면4



도면5

